



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

MIKKO RANTANEN
PROSESSITEOLLISUUDEN ULTRASUODATINYKSIKÖIDEN
MEMBRAANIEEN KEMIALLINEN KESTÄVYYS

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Automaatio-, kone- ja materiaalitek-
niikan tiedekuntaneuvoston kokouk-
sessä
4.toukokuuta 2016

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

RANTANEN, MIKKO: Prosessiteollisuuden ultrasuodatinyksiköiden membraaninen kemiallinen kestävyys

Diplomityö, 137 sivua, 6 liitesivua

Toukokuu 2016

Pääaine: Tekniset polymeerimateriaalit

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen

Avainsanat: Ultrasuodatus, membraani, kemiallinen kestävyys, foulaantuminen, kemiallinen puhdistus

Ultrasuodattimien membraanien foulaantuminen, tukkeutuminen ja suodatustehokkuuden heikkeneminen on yksi prosessiteollisuuden jätevesien suodattamisen suurimmista ongelmista. Prosessipesuaineiden käyttäminen on edelleen yksi tehokkaimmista tavoista membraanien puhdistamiseksi ja suodatuskyvyn elvyttämiseksi alkuperäiselle tasolle.

Polymeeristen membraanien puhdistamista rajoittaa niiden kemiallinen kestävyys, joka on täysin riippuvainen membraanien materiaalikomponenteista. Prosessipesuaineiden ja liian suurien konsentraatioiden hyödyntäminen johtaa membraanien fysikaalisten-, kemiallisten ja mekaanisten ominaisuuksien muutoksiin. Muutokset voivat johtaa membraanien suodatuskyvyn heikkenemiseen, tukkeutumiseen tai pahimmillaan rakenteen vaurioitumiseen. Tästä syystä prosessipesuaineiden ja membraanien yhteensopivuus, sekä käytettävien liuosten konsentraatiot on selvitettävä tarkkaan.

Diplomityössä tutkittiin neljän erilaisen polymeerimembraanin kemiallista kestävyyttä alkaalisilla ja happamilla prosessipesuaineilla. Lisäksi tutkittiin konsentraation ja altistusajan vaikutusta kemialliseen vanhenemiseen. Tutkimusten perusteella todettiin Poly-eetterisulfoni- ja polysulfonimembraanien kestävästi kemialliset altistukset. Tutkittujen konsentraatioiden ja altistusaikojen ei havaittu vaikuttavan kemialliseen vanhenemiseen. Selluloosaan pohjautuvilla membraaneilla havaittiin erittäin alkaalisten olosuhteiden aiheuttavan muutoksia polymeerien mikrorakenteessa. Tutkimusten perusteella voidaan todeta hydrolyyttisen kemiallisen vanhenemisen olevan riippuvainen testausliuoksen pH:sta. Happamien pesuaineiden ei todettu aiheuttavan muutoksia selluloosapohjaisissa membraaneissa.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Material science

RANTANEN, MIKKO: Chemical Resistance of Process Industry Ultrafiltration Membranes

Master of Science Thesis, 137 pages, 6 Appendix pages

May 2016

Major: Technical Polymer Materials

Examiner: Professor Jyrki Vuorinen

Keywords: Ultrafiltration, membranes, chemical resistance, fouling, chemical cleaning

Ultrafiltration membrane fouling, pore blocking and the reduction in flux are the most severe problem that limits the potential of ultrafiltration technique. Chemical cleaning is still the best option for membrane cleaning and flux recovery. Though chemical cleaning is the most effective method for membrane cleaning the resistance to chemical stress of polymeric membranes' restricts the use of some cleaning agents. Chemical resistance is defined by the membrane material and it also depends on concentration and exposure time.

The usage of faulty chemical agents can lead to changes in membranes physical-, chemical and mechanical properties. The changes can alter membrane filtration properties, selectivity, pore blocking or damages in structure. This is the reason why the compatibility of membrane material and cleaning agent and the permitted concentration must be investigated.

The chemical resistance to alkaline and acidic cleaning agents of four different polymeric membranes were investigated in this master thesis. The effect of concentration and exposure time were also studied. On the grounds of investigations it was noticed that the polyethersulphone and polysulphone membranes withstands the chemical exposure. The concentrations and exposure times did not affect the results. It was noticed that alkaline conditions affected the microstructure of cellulose based membranes. It was proved that the concentration and pH of the alkaline solution affected the hydrolysis based chemical degradation in cellulosic materials. Acidic cleaning chemicals did not alter the chemical structure of cellulose based membranes.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty yhteistyössä Oy Banmark Ab:n ja Valmet Oyj:n kanssa. Haluankin kiittää molempien yritysten johtoryhmiä, jotka antoivat tämän loistavan mahdollisuuden. Erityisesti haluan kiittää Valmet Oyj:n Pasi Nurmista, sekä Oy Banmark Ab:n Petri Mäkeä erittäin haastavasta mutta mielenkiintoisesta aiheesta. Erityiskiitos Peter Rosenbergille loistavasta teknisestä tuesta, asiantuntemuksesta, sekä mukavasti keskusteluhetkistä työn aikana. Lisäksi haluan kiittää kaikkia mukana olleita Valmetin ja Banmarkin edustajia, jotka osaltaan ovat edistäneet työn valmistumista

Erittäin suuri kiitos kuuluu työni ohjaajille Sanna Siljanderille ja Ville Kontiselle, joiden ammattitaito, tekninen tietämys, realismi ja kannustus ohjasivat minut oikeaan suuntaan. Teidän ansiosta oivalsin tutkimuksen aikana aivan uusia asioita, jotka autoivat nopeasti kohti päämäärää. Lisäksi kiitos kuuluu koko materiaaliopin laitoksen hybridi-materiaalien tutkimusryhmälle, joka ohjasi aina pyyteettömästi kaikissa tilanteissa. Lisäksi suuri kiitos kuuluu työn ohjaajana ja tarkastajana toimineelle Jyrki Vuoriselle.

Suuri kiitos kuuluu myös ystävilleni, jotka kannustivat mukana joka hetki. Teidän kanssanne käydyt keskustelut autoivat näkemään asioiden toisenkin puolen sekä jaksamaan loppuun asti.

Kaikkein suurin kiitos kuuluu kuitenkin elämäni rakkaudelle Arlalle, jonka tuki, kannustus ja kärsivällisyys on ollut korvaamatonta.

Tampereella, 25.5.2016

Mikko Rantanen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	PROSESSITEOLLISUUDEN ULTRASUODATINYKSIKÖT	3
2.1	Membraanisudattaminen	3
2.2	Ultrasuodatus.....	5
2.3	Suodatinjärjestelmien käyttö paperiteollisuudessa	6
2.3.1	Pastapitoiset vedet.....	6
2.3.2	Selluteollisuus.....	7
2.3.3	Paperiteollisuuden prosessivesien suodattaminen	8
2.4	Suodatinjärjestelmien rakenne ja toimintaperiaate.....	8
2.4.1	Suodatinyksikön rakenne ja toiminta	12
2.5	Ultrasuodattamisen hyödyt paperi- ja selluteollisuudessa	13
3.	PROSESSITEOLLISUUDEN MEMBRAANIT	17
3.1	Membraanimodulit	17
3.1.1	Tasomaiset modulit	18
3.1.2	Putkimaiset modulit	19
3.1.3	Ontelokuitumodulit	19
3.1.4	Spiraalimodulit	20
3.2	Membraanimateriaalit.....	21
3.2.1	Selluloosa- asetaatti.....	22
3.2.2	Regeneroitu selluloosa	24
3.2.3	Polysulfoni.....	24
3.2.4	Polyeetterisulfoni	25
3.3	Rakenne ja Pintaominaisuudet	26
3.3.1	Rakenne	26
3.3.2	Morfologia.....	29
3.3.3	Huokoskoko ja MWCO.....	30
3.3.4	Hydrofiilisuus	31
3.3.5	Pintavaraus ja zetapotentiaali	33
3.4	Membraanien vertailu ja vaatimukset.....	35
4.	ULTRASUODATTAMISEN HAASTEET	39
4.1	Konsentraatiopolarisaatio ja foulaantuminen.....	39
4.1.1	Membraanien foulaantumistaipumus	44
4.2	Membraanien kemiallinen puhdistaminen	45
4.3	Kemiallinen vanheneminen.....	47
4.3.1	Hapettavat pesuaineet.....	47
4.3.2	Alkaaliset ja happamat pesuaineet.....	53
5.	TEOLLISUUDEN PROSESSIPESUAINEET.....	55
5.1	Emäspesuaineet	56
5.2	Happopesuaineet.....	56

5.3	Hapettimet (hapettavat pesuaineet)	57
5.4	Pinta-aktiiviset pesuaineet.....	59
5.5	Entsyymit	60
5.6	Kelaatinmuodostajat	61
6.	ANALYYSIMENETELMÄT	63
6.1	FTIR.....	63
6.2	SEM.....	67
6.3	Kontaktikulmamittaus.....	72
6.4	DSC.....	74
7.	KOKEELLINEN OSUUS	78
7.1	Tutkittavat näytteet	78
7.1.1	Selluloosa-asetattimembraani	79
7.1.2	Regeneroitu selluloosamembraani	80
7.1.3	Polysulfonimembraani	81
7.1.4	Polyeetterisulfonimembraani	81
7.1.5	Pesukemikaalit	82
7.2	Näytteiden valmistus.....	82
8.	TULOKSET JA TARKASTELU	87
8.1	Vaihe 1 (FTIR)	87
8.1.1	Pintamateriaali	88
8.1.2	Taustamateriaali.....	93
8.1.3	Havainnot	94
8.2	Vaihe 2 (Visuaalinen tarkastelu)	105
8.3	Vaihe 3 (Kontaktikulmamittaus)	108
8.4	Vaihe 4 (SEM).....	111
8.5	Vaihe 5 (DSC)	116
9.	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	123
	LÄHTEET	128

LIITE 1: Membraanien kemiallinen kestävyys

LIITE 2: FTIR

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BOD	Biologinen hapenkulutus
CA	Selluloosa-asettaatti
CIP	Cleaning in place
COD	Kemiallinen hapenkulutus
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
EDTA	Etyleenidiamiinitetraetikkahappo
FTIR	Fourier-infrapunaspektroskopi
IR	Infrapuna
MWCO	Molecular weight cut of
MF	Mikrosuodatus
NF	Nanosuodatus
NOM	Natural organic matter. Vesissä esiintyvä orgaaninen aines
P, PES	Polyeetterisulfoni
PS	Polysulfoni
ppm	Parts per million
RO	Käänteisosmoosi
RC	Regeneroitu selluloosa
SDS	Natriumdodekyylisulfaaatti
SEM	Scanning electron microscope
UF	Ultrasuodatus

1. JOHDANTO

Vuosittainen vedenkulutus maailmassa on noin 250–300 m^3 jokaista henkilöä kohden huomioiden kotitaloudet, teollisuus ja maanviljely. [1] Maailman vesivarannot kattavat lähes 75 % maapallon pinta-alasta, mutta ainostaan noin 1 % vedestä on riittävän laadusta käytettäväksi sellaisenaan ihmisten ja teollisuuden tarpeisiin. Maapallon vesivarannot ovat jakautuneet alueittain hyvin epätasaisesti, minkä takia maailmanlaajuisesti yli miljardilla ihmisellä ei ole mahdollisuutta hyödyntää puhdasvesivarantoja. Vuosittain noin 2,2 miljoonan ihmisen onkin arvioitu kuolevan saastuneen veden ja veden puutteen seurauksena. [2] Maapallon vesivarannoista 97 % on suolaista vettä ja jäljelle jäävästä puhtaasta vedestä vain 1 % on soveltuvaa juomavedeksi. [3] Vesivarantojen tilanteen heikkeneminen on lisännyt tietoisuutta ympäristön saastumisesta, mikä on ajanut valtioita tiukentamaan teollisuuden vedenkäyttöä ja rajoittamaan jätevesipäästöjä. Ilmiö on asettanut haasteen teollisuudelle, johon ympäristöystävälliset, edulliset ja tehokkaat membraanipohjaiset suodatusmenetelmät pystyvät vastaamaan. [4; 5]

Vuodesta 1960 lähtien membraaniteknologia on kehittynyt laboratorio-olosuhteista nykyiseen muotoonsa. Yli 95 % sovelluksista on keskittynyt nesteiden suodattamiseen, kuten meri- ja murtoveden suolanpoistoon, juotavaksi kelpaavan veden valmistukseen sekä teollisuuden jätevesin käsittelyyn ja uudelleenkäyttöön. [1; 6; 7] Membraanipohjaisia suodatusmenetelmiä käytetään myös elintarvike- ja lääketeollisuudessa raaka-aineiden konsentroimiseen ja puhdistamiseen, kemikaalien valmistamiseen sekä osana lääketieteellisiä instrumentteja. [6]

Vuosikymmenien ajan useat tutkimukset teollisuuden vedenkäytössä ovat keskittyneet raakaveden käytön vähentämiseen ja suljetun vesikierron hyödyntämiseen. Tähän on syynä erittäin suuri vedenkulutus sekä jätevesien aiheuttama ympäristön kuormittuminen. Arvioiden mukaan sellu- ja paperiteollisuuden jätevedet (effluentit) muodostavat noin 50 % koko teollisuuden teollisuusjätteestä. [8] Prosessin sivutuotteena syntyviä jätevesiä ei voida uudelleenkäyttää sellaisenaan konsentroitujen komponenttien takia, jotka mahdollisesti vaikuttaisivat lopputuotteen laatuun, ajettavuuteen ja saostumien muodostumiseen. Soveltuvimmat teknologiat paperitehtaan prosessivesien käsittelyyn ovat flotaatitekniikka, haihduttaminen sekä membraanisuoatus. Ainoastaan membraanisuoatuksen avulla saavutetaan riittävä suodatustulos vesien uudelleenkäyttöä ajatellen. [9]

Paperi- ja selluteollisuudessa membraaneja käytetään useisiin sovelluskohteisiin, joista tärkeimmät ovat jäte- ja prosessivesien suodattaminen ja raaka-aineiden talteenottoon. Paperin- ja sellunvalmistusprosessi kuluttaa valtavan määrän vettä raaka-aineiden val-

mistuksessa, epäpuhtauksien liuottamisessa, jäähdytyksessä ja lämmityksessä, prosessin laitteiston puhdistamisessa, laitteistojen tiivistämisessä sekä kuitujen ja täyteainedin sideaineena paperin formaatiossa. [5] Ultrasuodattamisen avulla saavutetaan huomattavia säästöjä prosessin veden- ja raaka-aineiden käytössä. Lisäksi menetelmän avulla pienennetään prosessin sivutuotteena syntyvän jäteveden määrää ja ympäristön kemiallista kuormittumista. [5; 10; 11]

Huolimatta lukuisista alalla tapahtuneista kehitysaskeleista ja tutkimuksista on teknologian suurin ongelma edelleen membraanien foulaantuminen, likaantuminen ja tukkeutuminen. Foulaantuminen on ultrasuodattamiseen liittyvä ilmiö, jossa membraanin pinnalle tai huokosten sisälle kerääntyy suodatettavassa vedessä esiintyviä yhdisteitä, kolloideja, makromolekyylejä, emulsioita tai suoloja. [12] Orgaanisesta, epäorgaanisesta ja biologisesta foulaantumisesta johtuva membraanien tukkeutuminen johtaa suodattimien läpäisyn ja selektiivisyyden heikkenemiseen, mikä vaikuttaa merkittävästi suodatustehokkuuteen. [13] Useat eri osatekijät kuten prosessin olosuhteet, suodatettavan veden komponentit ja membraanien luonne vaikuttavat foulaantumisen mekanismiin ja nopeuteen. Tärkein osatekijä foulaantumisen vähentämiseksi on oikeanlaisen membraanin valinta suodatuskohteeseen, vaikka ilmiöltä ei voida täysin välttää. [10] Tästä johtuen kemiallisen puhdistuksen hyödyntäminen on tärkeää membraanien toiminnallisuuden elvyttämiseksi ja ylläpitämiseksi. [11]

Foulaantumisen epäedullisten vaikutusten takia suurin osa membraaneihin liittyvistä tutkimuksista ja julkaisuista on keskittynyt membraanien puhdistamiseen materiaalien kemiallisen vanhenemisen sijaan. Reaktiot käytettyjen pesukemikaalien ja polymeeristen membraanikalvojen välillä voivat kuitenkin aiheuttaa epäedullisia muutoksia membraanien kemiallisissa- tai fysikaalisissa ominaisuuksissa. [11] Tästä johtuen on tärkeää tuntea mahdolliset vuorovaikutusmekanismit membraanien ja pesukemikaalien välillä, jotta vältetään membraanien kemialliselta vanhenemiselta.

Tämän diplomityön tarkoituksena oli tutkia Oy Banmark AB:n kehittämien pesukemikaalien soveltuvuutta neljälle erilaiselle polymeerimembraanille. Laboratoriossa suoritettujen kemiallisten vanhennusten avulla simuloitiin prosessiteollisuuden olosuhteita pesusyklin aikana ja selvitettiin kemikaalien vaikutuksia tutkittuihin membraanimateriaaleihin. Kemiallisen vanhennuksen aikana käytetyt konsentraatiot ja vanhennusajat valittiin siten, että ne ovat verrannollisia membraanien kokemaan kemikaalikuormaan niiden käyttöään aikana.

2. PROSESSITEOLLISUUDEN ULTRASUODATINYKSIKÖT

Teollisuuden ultrasuodatinyksiköt eroavat toisistaan rakenteeltaan, toiminnaltaan sekä suodatustehokkuudeltaan. Laitteistojen membraanikonfiguraatioista ja toimintatavoista johtuvat erot vaikuttavat laitteistojen käytettävyyteen ja pesusykleihin. Tässä kappaleessa käsitellään membraanisuodattamisen peruseriaatteisiin sekä ultrasuodatusjärjestelmien rakenteeseen ja toimintaa.

2.1 Membraanisuodattaminen

Membranipohjaisen vedenpuhdistuksen peruseriaatteena on erotella kiintoaineet ja epäpuhtaudet käsiteltävästä vedestä. Ultrasuodatus on synteettinen membranipohjainen suodatusmenetelmä, jossa membraani toimii puoliläpäisevänä kalvona suodatettavan ja suodatetun veden välillä. [6] Se on paineeseen perustuva suodatusmenetelmä, jossa seulonnan avulla erotetaan partikkeleita suodatettavasta effluentista ilman faasimuutosta. [6; 14] Ultrasuodattamisen avulla käsiteltävästä nesteestä voidaan suodattaa esimerkiksi kiintoaineita, makromolekyylejä, proteiineja, viruksia, bakteereja ja kolloidista piitä. [1]

Membranien suodatustehokkuutta määritetään molekyylipainon cut-off-arvon (MWCO) avulla. MWCO tarkoittaa pienintä liuenneiden komponenttien molekyylipainoa (Daltoneissa, Da), joista 90 % retentoituu suodatustapahtumassa. [2; 4] Membraaniteknologiat jaotellaan neljään luokkaan niiden suodatustehokkuuden ja toimintamallin mukaan; mikrosuodatus (MF), ultrasuodatus (UF), nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO). [2; 4; 6] Suodatusmenetelmät eroavat keskenään membranien huokoskoon, suodatustehokkuuden, käyttökohteiden ja lopputuotteen (permeaatin) laadun mukaan. [2] Taulukossa 1 on vertailtu suodatusmenetelmiä keskenään.

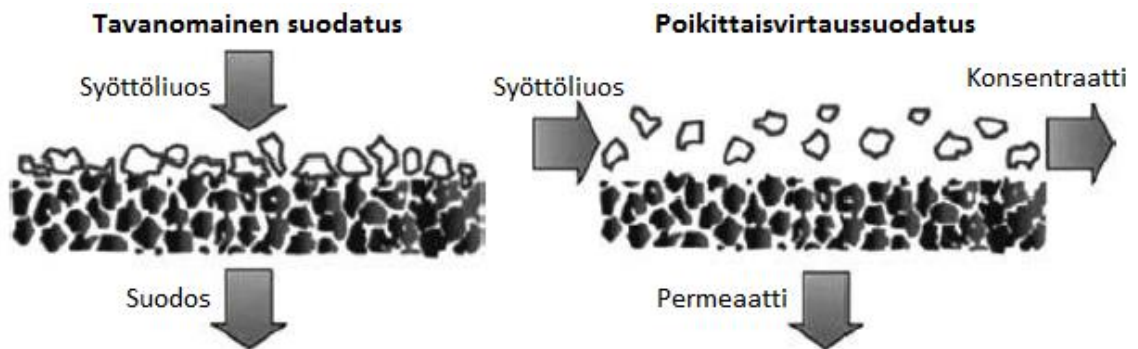
Taulukko 1. *Ultrasuodatusmenetelmien vertailu [2]*

Ominaisuus	MF	UF	NF	RO
Materiaalit	Keraamit Sintratut metallit Polypropeeni Polysulfoni Polyeetterisul- foni PVDF PTFE	Keraamit Sintratut metallit Polypropeeni Polysulfoni Polyeetterisul- foni PVDF	Ohutkalvokomposi- tit Selluloosamateri- aalit	Selluloosamateri- aalit
Huokoskoko (μm)	0,01–1,0	0,001–0,01	0,001–0,0001	<0,0001
MWCO (Da)	>100 000	1000–100 000	300–1000	50–300
Suspentoidut kiintoaineet	X	X	X	X
Liuenneet or- gaaniset aineet	–	X	X	X
Liuenneet epä- orgaaniset ai- neet	–	–	X	X
Mikro-organismit	Alkueläimet, levät, bakteerit	Alkueläimet, levät, bakteerit, virukset	Kaikki	Kaikki
Permeaatin puhtaus	Matala	Keskinkertainen	korkea	Korkea
Energian käyttö	Matala	Matala	keskinkertainen	Keskinkertainen

Mikrosuodatusta käytetään poistamaan alle 1 μm suspendoituneita hiukkasia, kuten orgaanisia makromolekyylejä, jatkuvatoimisella menetelmällä. [2] Suodatettavien hiukkasten koko vaihtelee suodatinmateriaalista riippuen 0,01–1 μm (100–10 000 Å) välillä. [1; 2] Ultrasuodattamissa suodatettavien partikkeleiden koko vaihtelee 0,001–0,01 μm (10–100 Å) välillä. MWCO- arvo vaihtelee 1000–100 000 välillä. [1; 2] Ultrasuodattamisen etu mikrosuodattamiseen verrattaessa on mahdollisuus erottaa liennut varaukseton aines suodatettavasta vedestä. [2] Nanosuodatus on verrattavissa käänteisosmoosiin, sillä molemmissa suodattaminen perustuu yhdenarvoisten ionien kulkuun membraanin läpi osmoottisesti. NF-membraanien huokoskoko on 0,0001–0,001 μm ja MWCO vaihtelee 300–1000 välillä suodatinmateriaalista riippuen. [1; 2] Käänteisosmoosin toiminta perustuu paineen alaisena toimivaan puoliläpäisevään kalvoon, jonka läpi suodatettava aine siirtyy osmoottisesti. [6] Käänteisosmoosi tuottaa suodatusmenetelmistä laadukkaita permeaattia, sillä tietyt membraanit suodattavat yli 99 % ionisista yhdisteistä. RO- membraanien MWCO vaihtelee 300–1000 Da:n välillä. [2] NF suodattaa yli 95 % kahdenarvoisista ioneista ja yli 50 % yhdenarvoisista ioneista. Vastaavat luvut RO:lla ovat 99 % ja 98 %. [6]

2.2 Ultrasuodatus

Ultrasuodatus tekniikka perustuu poikittaisvirtaukseen, joka mahdollistaa jatkuvatoimisen suodatusprosessin. Suodatuksessa nestevirtaus ohjataan suodatusyksikön pinnalle membraaniin pinnan suuntaisesti. Paineen avulla neste pakotetaan membraanin läpi. Suodatettavat partikkelit jäävät membraanin pinnalle ja suodos (permeaatti) läpäisee membraanin. Bulkiliuoksen turbulentin virtauksen ansiosta hiukkasten saostuminen membraanin pinnalle on vähäisempää, mikä tekee siitä normaalia suodatustapaa tehokkaamman menetelmän. [2; 15] Kuvassa 1 on esitetty poikittaisvirtauksen ja tavallisen suodattamisen ero.



Kuva 1. Tavanomaisen suodattamisen ja poikittaisvirtaussuodatuksen erot. Muokattu kohteesta [2]

Ultrasuodatuksessa syöttöliuos (feed) jakautuu suodatustapahtumassa kahteen osaan; permeaatiksi (permeate) ja konsentraatiksi (concentrate). Membraanin läpi kulkeutuvaa osaa kutsutaan permeaatiksi ja membraanin pinnalle jäävää osaa konsentraatiksi. Ultrasuodatuksen erottuminen/suodattaminen perustuu liuoksen partikkelien molekyyliseen ja membraanin huokosten kokoluokan väliseen suhteeseen. [5] Membraanien huokoskoko määrittää liuoksen molekyylisen ja komponenttien retentoimisen asteen. Mitä pienempi huokoskoko, sitä suurempi retentio.

Suodatuksen aikana liuos ja liuenneet aineet kulkeutuvat membraanin läpi konvektion ja diffuusion seurauksena. [4] Virtausaste (*flux rate*) kuvaa membraanin läpi kulkevan suodatetun veden määrää. [2] Virtausaste on riippuvainen membraaniin kohdistuvasta paineesta, veden lämpötilasta, huokoskoosta, sekä menetelmän tehokkuutta rajoittavasta konsentraatiopolarisaatiosta ja foulaantumisesta. [1; 2; 5; 7] Puhtaan veden virtausta membraanin läpi, J_v ($\text{dm}^3/\text{m}^2/\text{h}$) on suoraan verrannollinen hydrostaattisen paineen eroon (transmembrane pressure, TMP) ΔP Darcyn lain mukaan, kuten kaavassa 1. [1; 16]

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu R_m} = L_p \Delta P = \frac{Q_{total}}{A} \quad (1)$$

Kaavassa 1 μ on viskositeetti, R_m on membraanin hydrodynaaminen resistanssi ja L_p on hydrodynaaminen läpäisevyys. R_m arvo on systeemissä vakio. L_p on riippuvainen membraanin huokoisuudesta, huokosten koosta ja membraanin paksuudesta. [6] Kaavan mukaan volumetrisen virtauksen (volumetric flow, Q_{total}) oletetaan kasvavan lineaarisesti suhteutettuna membraanin kokonaispinta-alaan (A) TMP:n kasvaessa ja absoluuttisen viskositeetin pienentyessä. Kaavassa 1 veden virtaus on ennemmin esitetty TMP:n differentiaalina kuin Darcyn lain määrittelemällä paineen gradienttina. [16] Tästä johtuen virtaus ei muutu lineaarisesti paineen funktiona vaan lähestyy raja-arvoa ΔP :n funktiona. Tätä virtauksen maksimiarvoa kutsutaan rajoittavaksi virtaukseksi, J_∞ . [1] Membraanin läpi kulkevan virtauksen yksikkö on litraa neliometriä kohden tunnissa ($dm^3/m^2/h$).

2.3 Suodatinjärjestelmien käyttö paperiteollisuudessa

Ultrasuodatusta on alun perin käytetty erottamaan suurmolekyyllisiä orgaanisia yhdisteitä kuten proteiineja, kolloideja sekä öljyjä suodatettavista vesistä. 1990-luvun puolivälissä otettiin käyttöön ensimmäiset sovellukset juomakelpoisen talousveden valmistamiseen sekä yhdyskuntajäteveden suodattamiseen uusiokäyttöä varten. Hyvin nopeasti menetelmän tehokkuus ja hyödyt huomattiin myös paperi- ja selluteollisuudessa. [6] Ultrasuodattimet soveltuvat paperi- ja selluteollisuuden käyttöön monien hyötyjen takia. Paperi- ja selluteollisuudessa ultrasuodattimien avulla pyritään vähentämään ympäristön kemiallista ja biologista kuormittumista, vähentämään vedenkäyttöä, sekä elvyttämään raaka-aineita prosessivesistä uudelleen käytettäväksi. Tämä tarkoittaa veden kiintoaineiden suodattamista, sterilisoimista, konsentroimista, värin- ja suolanpoistoa sekä raaka-aineiden, kuten hemiselluloosan sekä täyte- ja väriaineiden elvyttämistä. [1; 10] Ultrasuodattimet mahdollistavat prosessivesien uudelleen käytön, vähentävät vedenkulutusta sekä minimoivat varauksettoman jäteveden määrän. [5]

2.3.1 Pastapitoiset vedet

Paperin ja kartongin laatuvaatimusten lisääntyessä päällystyspастоjen ja peitevärien käyttö on lisääntynyt huomattavasti optisten- ja funktionaalisten ominaisuuksien sekä painettavuuden parantamiseksi. [17] Paperin päällystysvärit ovat seoksia, jotka koostuvat 80–95 % pigmenteistä, 5–20 % sideaineista ja 1–2 % lisäaineista. Käytetyimmät pigmentit ovat kaoliini, kalsiumkarbonaatti ja titaanidioksidi. Lisäksi päällystyspастоissa käytetään lisä- ja sideaineita, kuten lateksia, tärkkelystä ja soijaproteiinia laatu- ja kustannussyistä. Maailmanlaajuisesti vuosittaisen päällystyspастan raaka-aineiden kaupallisen arvon arvioidaan olevan 7–8 miljardia euroa. Osa raaka-aineesta häviää päällystyspастan valmistuksessa ja päällystystapahtumassa. [18]

Päällystysprosessin aikana syntyneet peiteväripitoiset jätevedet kuormittavat paperiteollisuuden jätevesilaitoksia sekä aiheuttavat raaka-aineiden hävikkiä. [19] Vaikka laimeat

päällystyspastaa ja peitevärejä sisältävät jätevedet eivät ole kemiallisesti myrkyllisiä, aiheuttavat ne ongelmia jätevedenpuhdistamoilla vesien värjäytymisen takia. [5; 20] Useissa tapauksissa vesien värjäytyminen on riittävä syy ultrasuodatusjärjestelmien käytölle. Flotaation ja sentrifugoinnin lisäksi ultrasuodattimien käyttö mahdollistaa raaka-aineiden talteenoton uudelleenkäyttöä varten, mikä parantaa tuotantolaitoksien kustannustehokkuutta. [19] Lisäksi matala- ja korkeapainesuihkuissa sekä tiivistevetenä käytettävä vesi voidaan korvata suodosvedellä joko osittain tai kokonaan. [17; 18; 20] Mahdollisuus raaka-aineiden sekä suodatettujen vesien uudelleenkäyttöön tekee prosessin ja ultrasuodatuksen keskenäisestä integraatiosta ympäristön ja talouden kannalta järkevän vaihtoehdon. [5] Useat toiminnoissa olevat päällystysvärien takaisinkierrätystä varten asennetut ultrasuodatinyksiköt osoittavat laitteistojen toimivuuden. Parhaimmillaan päällystysvärien hävikkiä on pystytty vähentämään jopa 80 – 100 %, jolloin laitteiston takaisimaksuaika on vain noin puoli vuotta. [5; 20]

2.3.2 Selluteollisuus

Paperin- ja sellun valmistuksen sivutuotteena syntyvät jätevedet sisältävät useita biologisesti inaktiivisia ympäristöä ja vesistöjen mikro-organismeja kuormittavia komponentteja. Näitä ovat rasvahakuiset uuteaineet, kuten ligniini ja hemiselluloosa sekä orgaaniset aineet. [4; 21; 22] Komponentit häiritsevät sellun- ja paperinvalmistusprosessia, mutta toisaalta ne ovat hyödyllisiä raaka-aineita uudelleen käytettynä. [22] Kemiallisessa sellunvalmistuksessa erotetaan keittämisen ja mekaanisen jauhatuksen avulla puukuuituja toisiinsa sitova ligniini sekä osa hemiselluloosasta ja polysakkarideista. Sellunvalmistuksessa syntynyt jäteliemi sisältää useita puupohjaisia yhdisteitä, hajoamistuotteita sekä kemiallisen keittämisen lopputuotteita, jotka ovat ympäristölle erittäin haitallisia. [5; 17] Sellutehtaan effluenteissa esiintyy noin 300 erilaista kemikaalia, joista 200 on kloorattuja orgaanisia yhdisteitä. Yleisimmät yhdisteet ovat hartsihappo, klooratut fenolit ja dioksiinit. [17] Lisäksi sellun valkaisemiseen alkaalivaiheessa käytettävät kemikaalit kuten kloori, klooridioksidi, hypokloriitti, peroksidi ja peretikkahappo kertyvät jätevesiin. Prosessin seurauksena syntyvä ensimmäisen alkaalitason (E1) effluentin kemiallinen- (COD) ja biologinen hapenkulutus (BOD) ovat erittäin suuret. Paperi- ja selluteollisuudessa ultrasuodattamista käytetään vähentämään suspendoituneita kiintoaineita, lisäaineita, sameutta, kemiallista hapenkulutusta (COD) ja absorboituvia orgaanisia halogeeneja (AOX). [5]

Sellunvalmistuksessa suurimman ympäristökuorman aiheuttaa valkaisussa muodostuneet orgaanisten kloorattujen yhdisteiden kokonaismäärä (TOCL). Vain 50 % komponenteista voidaan poistaa biologisen puhdistuksen avulla. [23] Ultrasuodattamisen avulla alkaalisen erotusvaiheen effluenttien kemiallista- ja biologista hapenkulutusta saadaan pienennettyä huomattavasti, sekä poistettua väriaineita ja vähennettyä kloorattujen orgaanisten yhdisteiden määrää. Lisäksi puhdistettu prosessivesi voidaan uudelleen käyttää tietyissä valmistusprosessin kohteissa. Ultrasuodatus soveltuu myös kraftsellun

mustaslipeän suodattamiseen. Menetelmän avulla erotetaan ligniini epäorgaanisesta aineesta, fraktioidaan ligniinikomponentteja ja suodatetaan vettä uudelleen käytettäväksi. [24] Konsentraatti käsitellään erikoiskattiloissa, joissa keittämiseen käytetyt kemikaalit otetaan talteen. [5]

Sellunvalmistuksessa jokaista tuotettua tonnia kohten syntyy noin 10 m^3 E-tason valkaisu-jätevettä, jonka kemiallinen hapenkulutus (COD) on noin $2500 \text{ mg} / \text{l}$ ja sen sisältämien kemikaalien määrä jopa 250 kappaletta. [21] Tutkimusten mukaan ultraduodatuksen avulla E-tason jätevesien väripitoisuutta voidaan vähentää 70–98 %, kemiallista hapen kulutusta 55–87 % ja biologista hapenkulutusta 35–44 % kohteesta riippuen. [21; 25]

2.3.3 Paperiteollisuuden prosessivesien suodattaminen

Selluteollisuuden prosessivesien ja paperiteollisuuden päällystysvärien suodattamisen lisäksi ultrasuodattamista käytetään paperiteollisuudessa kiertovesien suodattamiseen. Paperinvalmistuksessa vettä käytetään paperimassan laimennukseen, jäähdytykseen, materiaalien kuljetukseen, järjestelmäpesuihin, höyryn valmistukseen sekä korkea- ja matalapainesuihkuihin. Paperinvalmistus kuluttaa keskimäärin noin 300 m^3 vettä valmistusta paperitonni kohden. Korkealaatuisten paperilajien kohdalla kulutus voi olla jopa 1000 m^3 tonni kohden. Sivutuotteena syntyvän jäteveden määrä on suoraan verrannollinen valmistetun paperin määrään. [3] Syntyneen effluentin määrä riippuu suljetun vesikierron hyödyntämisestä, joka määrittää vesien uudelleen käytön prosessissa. Vedenpuhdistamolle kulkeutuvat vedet sisältävät suurimman osan suspendoituneista kiintoaineista (TSS ja TDS) ja liuenneista orgaanisista aineista. [17]

Yksi yleisimmistä menetelmistä on kirkassuodoksen käsittely ultrasuodatuslaitteistolla. [26] Kirkassuodos on kiekkosuotimien avulla puhdistettu paperinvalmistuksen prosessivettä, joka muodostaa yli puolet paperikoneen effluentista. Ultrasuodattimilla puhdistettua kirkassuodosta voidaan käyttää osana paperikoneen suihkuvesiä tai kemikaalien lietossa. [9; 26]

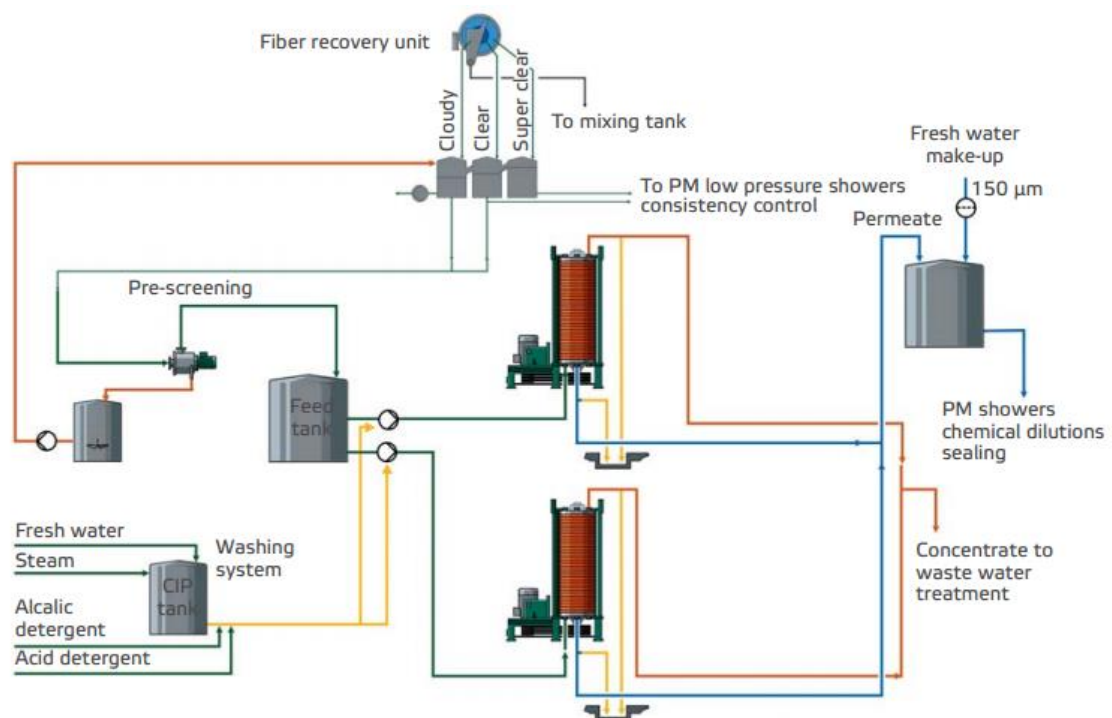
2.4 Suodatinjärjestelmien rakenne ja toimintaperiaate

Paperi- ja selluteollisuus tuottavat erittäin suuren määrän käsiteltäviä jäte- ja prosessivesiä. Tämän takia ultrasuodatinlaitteistoilta vaaditaan suorituskykyisyyttä tehokkaan suodattamisen mahdollistamiseksi. Ultrasuodatinjärjestelmät eroavat toisistaan käyttökohteen, membraanien rakenteen, toimintamallien ja suodatustehokkuuden mukaan. Alalla on useita eri suodatinjärjestelmien valmistajia, joiden suodatinmoduulien ja membraanien toiminta perustuu erilaisiin fysikaalisiin- ja kemiallisiin vuorovaikutuksiin. Kuten edellä mainittiin, membraaniteknologiat jakautuvat neljään vaihtoehtoon; mikrosuodatukseen, ultrasuodatukseen, nanosuodatukseen ja käänteisosmoosiin. [5]

Tämän lisäksi suodatusprosessit jaotellaan membraanimoduulien mukaan, tasomaisiin moduuleihin (plate and frame module), putkimaisiin moduuleihin (tubular module), onttokuitumoduuleihin (hollow fiber module) ja spiraalimaisiin moduuleihin (spiral wound module). Huolimatta moduulien erilaisesta konstruktiosta, käytetään niissä samoja membraanimateriaaleja. [4; 27]

Tasokalvomembraaneja (plate and frame) käytetään sellu- ja paperiteollisuudessa Valmet Oyj:n OptiCycle-suodatinjärjestelmissä. OptiCycle- suodatusjärjestelmät jakautuvat käyttökohteen mukaan kolmeen eri vaihtoehtoon. OptiCycle W on tarkoitettu paperikoneen kiertovesien suodattamiseen, OptiCycle C päällyspastojen suodattamiseen ja OptiCycle R selluteollisuuden käyttökohteisiin. [17] Kaikki kolme järjestelmää hyödyntävät suuriin leikkausvoimiin perustuvaa roottoriavusteista tasokalvosuodatinta, OptiFilter CR:ää. [5; 17]

OptiCycle W:tä käytetään paperikoneen kiertovesien suodattamiseen tuoreveden kulutuksen ja effluentin määrän vähentämiseksi sekä paperinlaadun parantamiseksi. [9; 17] Kuvassa 2 on esitetty kaaviokuva järjestelmän toiminnasta.

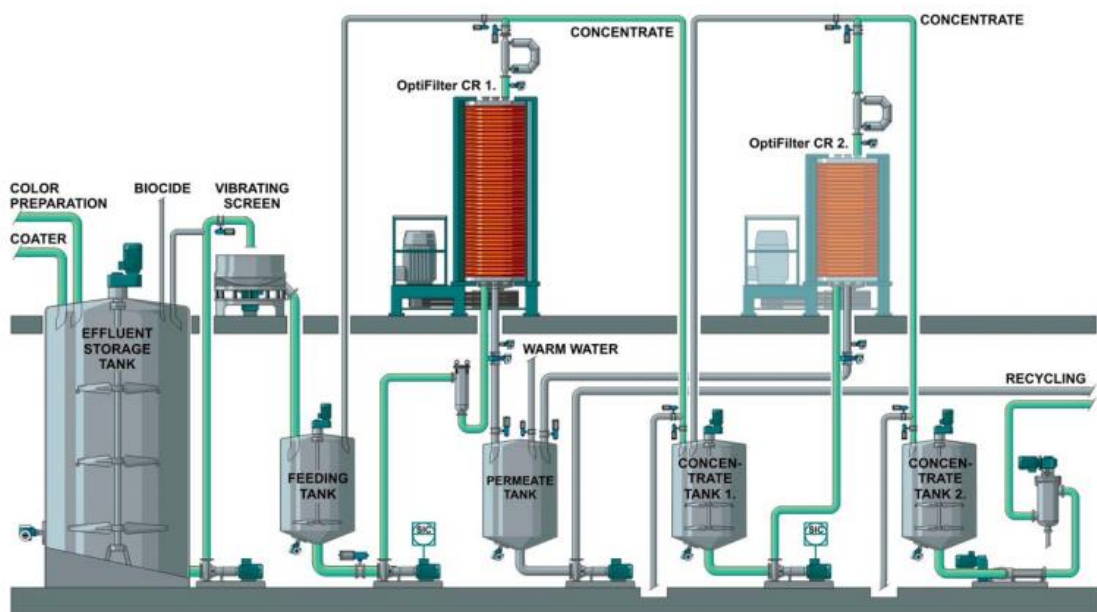


Kuva 2. OptiCycle W: Paperikoneen kiertovesien suodatinjärjestelmä [28]

Ultrasuodattimessa suodatettava vesi on kiekkosuotimella esiseulottua kirkassuodosta, josta isot partikkelit ja kuidut on erotettu. Syöttöliuos pumpataan syöttösäiliöstä (feed tank) pumppujen kautta ultrasuodatinyksiköihin, joissa vesi jakautuu permeaatiksi ja konsentraatiksi. Erotellun aineksin sisältävä konsentraatti pumpataan edelleen säiliöön tai suoraan kanaaliin, josta se kulkeutuu vedenpuhdistamolle jatkokäsittelyyn. Puhdistettu permeaatti pumpataan erilliseen säiliöön. Permeaattia voidaan käyttää osana pape-

rikoneen vesisuihkuja, kemikaalien valmistuksessa tai tiivistevetenä. [17] Suodatinyksiköiden lukumäärä ja yksiköiden membraanien pinta-ala riippuu suodattamien suodatus-tehosta sekä vaadittavasta suodatetun veden määrästä.

OptiCycle C- suodatusyksikkö on tarkoitettu päällystysvärien effluenttien suodattamiseen ja päällystysvärien raaka-aineiden elvyttämiseen. Suodatusjärjestelmä koostuu OptiFilter CR suodattamista, putkistoista, säiliöistä sekä permeaatin, konsentraatin ja pesu-aineiden annostelusteemeistä. Konsentraatin kuiva-ainepitoisuutta ja membraanien paine-eroa valvotaan ja kontrolloidaan automaattisesti. Menetelmän avulla varmistetaan prosessin jatkuva toiminta ja optimaalinen suorituskyyky. Kuvassa 3 on esitetty kaavio-kuva OptiCycle C suodatinjärjestelmän toiminnasta.

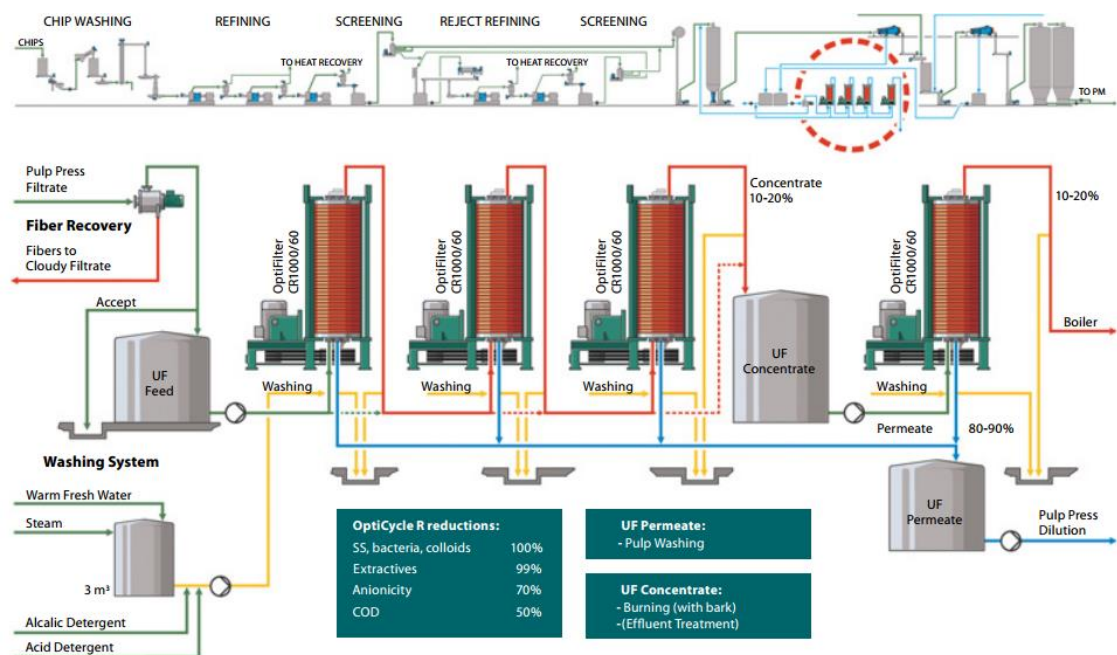


Kuva 3. *OptiCycle C: Pastapitoisten vesien suodatusjärjestelmä [29]*

Päällystysvärien valmistuksessa ja päällystysasemilla syntyvä effluentti kerätään varastosäiliöön. Kaksivaiheisessa prosessissa effluentti pumpataan ensin syöttösäiliön kautta ensimmäiselle suodatinyksikölle, josta permeaatti varastoidaan erilliseen säiliöön. Prosessin toisessa vaiheessa konsentraatti pumpataan välisäiliön kautta seuraavaan suodatinyksikköön. Muodostunut kuiva-ainepitoinen konsentraatti ja suodatettu permeaatti pumpataan erillisiin säiliöihin. [17] Konsentraatti voidaan uudelleenkäyttää osana päällystysvärien valmistusta ja permeaatti paperikoneen vesisuihkuissa ja kemikaalien lietossa. [5; 17; 19; 20] Tällä hetkellä on maailmanlaajuisesti käytössä yli 40 CR-filteriä ainoastaan päällystysvärien suodattamisessa. [5]

Selluteollisuudessa OptiCycle R suodatinjärjestelmää käytetään kolloidisen kantohartsin (colloidal wood resin) erottamiseen. Menetelmän avulla voidaan vähentää mekaanisen-, kemimekaanisen ja kemiallisen sellunvalmistuksen hartsin (pihkan) määrää prosessive-

sistä [30]. Myös OptiCycle R järjestelmän suodatinyksikkönä toimii paineeseen ja leikkausvoimiin perustuva OptiCycle CR. [17] OptiCycle R soveltuu kemitermomekaanisen- (CTMP), termomekaaniseen- (TMP) ja mekaaniseen sellunvalmistuksen (PGW) prosessivesien suodattamiseen. Joissakin tapauksissa sitä voidaan soveltaa myös kemiallisen sellunvalmistuksen uuttovaiheen effluenttien suodattamiseen. [5] Suodattamisen avulla vedestä voidaan erottaa tehokkaasti kaikki uuteaineet, bakteerit ja kolloidiset uuteaineet paperinvalmistusprosessin parantamiseksi. [30] Kuvassa 4 on esitetty OptiCycle R-suodatinjärjestelmän toimintakaavio, sekä sijoittuminen sellunvalmistuksen prosessikarttaan.

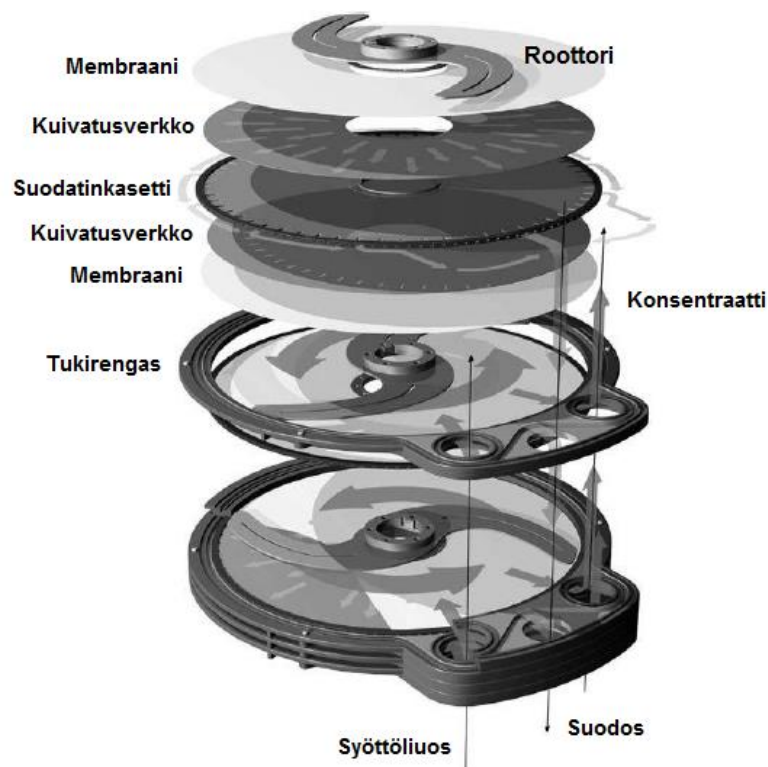


Kuva 4. Opticycle R-suodatinjärjestelmä ja sen sijoittuminen prosessiin [30]

Kuvan esimerkkilaitteisto soveltuu uuteainepitoisuuksilta konsentroituneille prosesseille puhdistamaan esimerkiksi ruskean massan pesurien suodosvettä. Pesurien suodosvedestä erotellaan ensin arvokkaat kuidut kuiduntalteenotossa (fiber recovery), jonka jälkeen syöttöliuos kerätään suodatuslaitteiston syöttösäiliöön (UF feed). Syöttöliuos pumpataan ultrasuodatinyksiköille, joista permeaatti ja konsentraatti kerätään erillisiin säiliöihin. Konsentraatti pumpataan edelleen erilliseen ultrasuodatinyksikköön uudelleen suodatettavaksi, jotta lopullisen permeaatin kuiva-ainepitoisuus (DS-content) on riittävän suuri. [17] Ultrasuodosten permeaattia voidaan käyttää esimerkiksi keittoliuosten laimennusvetenä, mihin pesureilta saatava suodosvesi ei sellaisenaan ole sopivaa. Konsentraatti voidaan suuren lämpöarvonsa ansiosta polttaa kuorikattilassa energian tuottamiseksi tai johtaa hartsin poistoon mikroflotaatiolle. [30]

2.4.1 Suodatinyksikön rakenne ja toiminta

Membraanien suodatustehokkuus on yksi tärkeimmistä prosessitekijöistä ultrasuodatinyksiköiden toiminnallisuuden ja tehokkuuden kannalta [5] OptiFilter™ CR suodatinyksikkö on Valmet Oyj:n OptiCycle suodatinjärjestelmien olennaisin osa. Suodatinyksiköt koostuvat useista päällekkäin asetelluista suodatinkaseteista (filter cassettes), joiden lukumäärä vaihtelee tavoitellun suodatustehokkuuden ja kohteen mukaan. Yksittäiset suodatinkasetit koostuvat kahdesta tasomaisesta membraanista, kuivatusverkosta ja tukirenkaasta. [31] Näiden lisäksi jokaisen suodatinkasetin välissä on pyörivä roottori. Kuvassa 5 on esitetty OptiFilter™ rakenne.



Kuva 5. CR- suodatinyksikön rakenne. Muokattu kohteesta [5]

Paperi- ja selluteollisuudessa käsittelyä vaativien prosessivesien määrä on erittäin suuri, mikä vaatii ultrasuodattimilta poikkeuksellisen suurta virtauskapasiteettia ja suodatustehokkuutta. [5] Valmet Oyj:n OptiCycle ultrasuodattamisessa ongelma on ratkaistu hyödyntämällä sekä poikittaisvirtausta (cross-flow) että leikkausvoimia. OptiFilter™ tehokkuus perustuu kuvassa 5 nähtäviin membraanien pinnalla pyöriviin roottoreihin. Pyörivien roottoreiden avulla membraanien pinnalle luodaan leikkausvoimia ja turbulentti virtaus. Niiden ansiosta konsentraatiopolarisaatio ja foulaantuminen vähenevät, membraanien käyttöikä pitenee ja suodatustehokkuus sekä selektiivisyys kasvavat. [5; 17; 32] Perinteisessä poikittaisvirtaukseen pohjautuvassa suodattamisessa suodatettava syöttöliuos virtaa vaakasuorassa membraanien pinnalle. Paineen vaikutuksesta suodos puristuu membraanin läpi. [2] Jäljelle jäävä konsentraatti kulkeutuu erillistä kanavaa pitkin pois membraanin pinnalta. Riittävän suuret leikkausvoimat membraanin pinnalle

luodaan kasvattamalla nesteen tangentiaalista virtausnopeutta ja kalvon paine-eroa. Menettelyn avulla vältetään membraanin foulaantumiseen johtavilta konsentraatiopolarisaation vaikutuksilta. Toisaalta se kasvattaa huomattavasti prosessin energiankulutusta, sekä membraanien mekaanista kuormitusta. Hyödyntämällä dynaamista suodattamista, voidaan membraanien mekaanista kuormitusta vähentää sekä parantaa järjestelmän suodatustehokkuutta ja selektiivisyyttä. Membraanien pinnalle mekaanisesti luotujen leikkausvoimien avulla ilmiö on mahdollista. [33]

OptiFilter CR-suodattimien suodatustehokkuus on poikkeuksellisen suuri verrattaessa muihin suodatusmenetelmiin. Suodatusyksikön rakenteen ja toiminnan ansiosta saavutetaan tavallisesti noin $300 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ virtaus. Lisäksi menetelmän etuna on mahdollisuus vaihtaa suodatinyksikön membraanit huoltoseisakeiden aikana sekä yksittäisten membraanien rikkouduttua tai tukkeuduttua avaamalla membraanimoduli ja vaihtamalla uudet kalvot asettilevyille. [5] Roottoreiden pyörimisnopeus vaihtelee, mutta tavallisesti se on jopa yli 10 m/s . [31]. OptiFilter™ suodattimien suodatuspinta-ala vaihtelee $15\text{--}140 \text{ m}^2$ välillä. [5] Suodatusjärjestelmien käsittelemää verimäärää voidaan kasvattaa kytke-mällä järjestelmään useita suodatinyksiköitä rinnakkain. Esimerkiksi UPM Tervasaaren PK8:lla on käytössä neljä rinnakkain kytkettyä OptiFilter CR1010/100- ultrasuodatinta, joiden yhteinen kalvopinta-ala on 560 m^2 . [34] Vastaavasti Sappi Kirkniemen PK3:lla on käytössä yhdeksän rinnakkain kytkettyä OptiFilter CR1000/60- ultrasuodatinyksiköä, joiden yhteenlaskettu suodatuspinta-ala on 720 m^2 . [34]

2.5 Ultrasuodattamisen hyödyt paperi- ja selluteollisuudessa

Ultrasuodattamisen avulla saavutetaan paperi- ja selluteollisuudessa useita erilaisia hyötyjä, joilla on suora vaikutus tuotannon taloudellisuuteen ja ympäristöystävällisyyteen. Taloudelliseen tuotantoon pyrkiminen on yksi teollisuuden perusedellytyksistä kilpailukyvyyn ja tuottavuuden parantamiseksi. Vastaavasti jatkuvasti kasvava ympäristötietoisuus ja tiukentunut lainsäädäntö painostavat teollisuutta vähentämään päästöjä ja pienentämään ympäristön kuormittumista. [4; 5] Lisäksi moniin muihin suodatusmenetelmiin verrattuna ultrasuodattamisella on useita käytännönetuja. Esimerkiksi mahdollisuus suodattaa huoneenlämpötilassa, puhtaasti fysikaalisella menetelmällä, jonka ope-rinti on automatisoitua. [4] Lisäksi menetelmän helppo mitoittavuus eri prosessien muuttujien mukaan tekee ultrasuodattimesta usein erinomaisen vaihtoehdon. [9]

Paperi- ja selluteollisuudessa ultrasuodattamien yksi tärkeimmistä tehtävistä on ympäristön kemiallisen kuormituksen vähentäminen poistamalla ympäristölle vaarallisia aineita prosessin sivutuotteena syntyvistä effluenteista. [4] Paperi- ja selluteollisuus on yksi merkittävimmistä jätevesien tuottajista, koska sen tuottamat effluentit sisältävät ympäristölle erittäin haitallisia yhdisteitä. [3-5; 21] Ultrasuodattamisen avulla effluentista saadaan suodatettua suspendoituneet kiintoaineet, liuenneet orgaaniset aineet, väri-aineet, lisäaineet ja bakteerikasvustot. [2; 5] Orgaanisten yhdisteiden suodattamisen

seurauksena suodatetun veden kemiallinen- (BOD) ja biologinen (COD) hapenkulutus pienenevät huomattavasti. [9; 21]

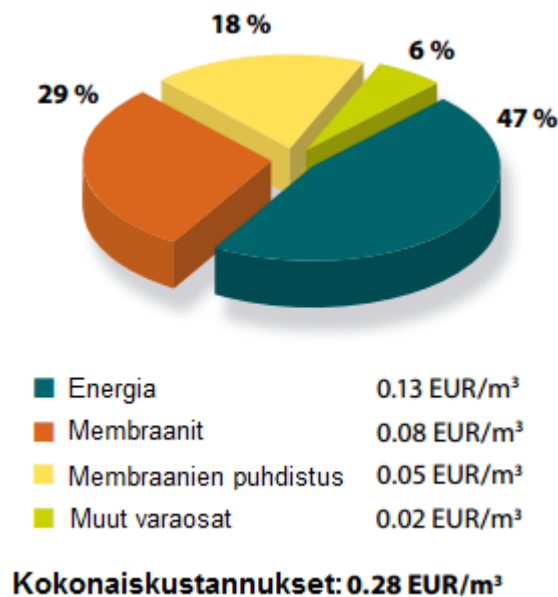
Ympäristön kemiallisen kuormituksen vähentämisen lisäksi ultrasuodattamisen avulla on mahdollista vähentää prosessin kokonaisvedenkulutusta ja siirtyä kohti suljettua vesikiertoa. [35; 36] Suljetun vesikierron avulla vedenkulutus, jäteveden määrä, sekä kuitujen ja raaka-aineiden hävikki vähenee. [10; 32] Paperi- ja selluteollisuuden suodattamattomien effluenttien uudelleen käyttäminen prosessissa ei ole mahdollista ilman tehokasta suodattamista. Suodattamattomien effluenttien käyttö osana prosessia johtaisi todennäköisesti laadullisiin ongelmiin ja vaikuttaisi negatiivisesti ajettavuuteen liman ja saostumien muodostumisen takia. [9; 32] Ultrasuodattamisen avulla effluenteista saadaan poistettu kiintoaineet, orgaaniset aineet ja bakteerikasvustot, jolloin suodatetut vedet voidaan uudelleen käyttää kemikaalien lietossa, tiivistevetenä sekä korkea- ja matalapainesuihkuissa. [1; 9; 20] Menettelyn ansiosta prosessin raakaveden kulutus vähenee, mikä korreloituu suoraan valmistuskustannuksiin.

Taloudellisesta näkökulmasta yksi merkittävimmistä ultrasuodatinyksiköiden eduista on mahdollisuus elvyttää raaka-aineita effluenteista. Effluenteista ultrasuodattimien avulla kerätty ja konsentroitunut päälystysvärien raaka-aine voidaan uudelleen käyttää osana päälystysvärien valmistusta. [18] Vuosittainen raaka-aineiden hävikki päälystysvärien valmistuksen ja päälystystapahtuman aikana on noin 2–5 % kokonaismäärästä, mikä on jopa 5,6 tonnia päivässä. OptiFilter C-suodatusjärjestelmän avulla jopa yli 80 – 100 % päälystysväreistä on elvytetty effluenteista uudelleen käytettäväksi. [5] Raaka-aineiden hinnasta ja ultrasuodatinyksiköiden tehokkuudesta riippuen, voidaan vuosittain elvyttää noin 150 000 – 1 250 000 US\$ arvosta raaka-ainetta uudelleen käytettäväksi. [20] Ultrasuodattimien hyöty kustannustehokkuuden näkökulmasta muodostuu useista osatekijöistä. Saavutettu hyöty ja takaisinmaksuaika riippuvat kokonaisinvestoinnin suuruudesta, membraanien kustannuksista, sähkönkulutuksesta ja -hinnasta, suodatinjärjestelmän tehoasteesta, kemikaalikustannuksista ja asiantuntijapalveluista. Lisäksi kustannuksiin vaikuttavat vähentynyt jäteveden käsittely ja raakaveden kulutus sekä mahdollisuus raaka-aineiden uudelleenkäyttöön. [5; 18; 20]

Useat esimerkit teollisuudessa osoittavat ultrasuodatinjärjestelmien toimivuuden. UPM Tervasaaren PK8:n OptiCycle W- ultrasuodatuslaitteiston tuottaa paperilajista ja pesusykleistä riippuen 2600–3200 m³ täysin kirkasta ja erittäin hyvälaatuista ultrasuodatusta päivässä. Menetelmän avulla paperikoneen vedenkulutus on laskenut noin 5 m³/t, mikä tarkoittaa raakaveden kulutuksen puolittumista. Suodatetun veden kemiallinen hapenkulutus on noin 40 % ja varaustila noin 70 % alhaisempi kuin kiekkosuotimelta saatavan kirkassuodoksen. Ultrasuodattimilta saadulla vedellä korvataan osittain tuorevesi korkea- ja matalapainesuihkuissa. [34]

Vastaavanlaisia hyötyjä on saavutettu Holmen Paper Madridin PK 61 sanomalehtikoneella, jossa tuoreveden käyttöä on vähennetty OptiCycle W- ultrasuodatuslaitteiston

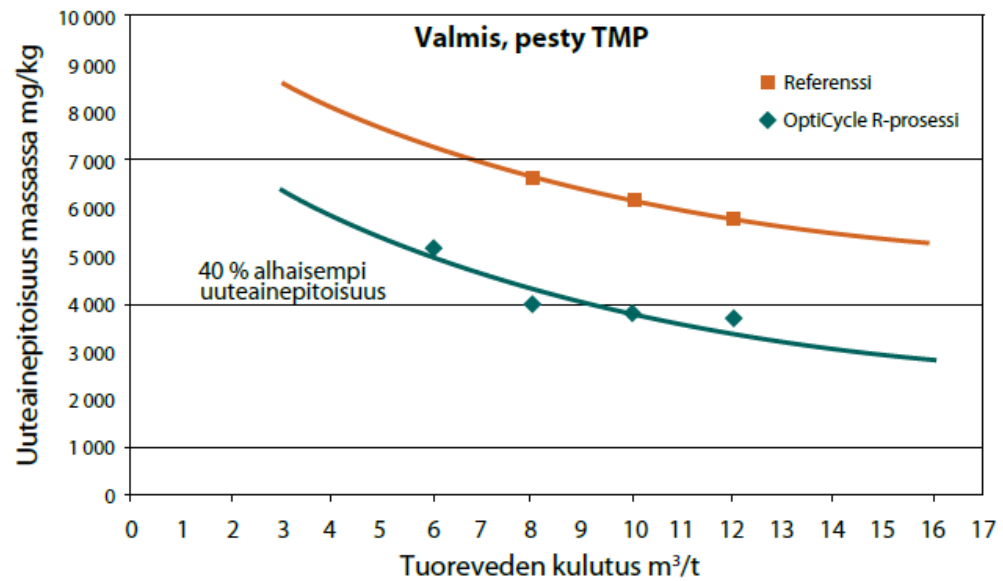
avulla. Suodatettua vettä on käytetty korvaamaan osa paperikoneen suihkujen vedestä. Ultrasuodattamisen avulla käsitellyn kirkassuodoksen kiintoainepitoisuus ja kiintoaineen tuhkapitoisuus ovat vähentyneet 100 %, kemiallinen hapenkulutus 43 % ja varaus-tila 9 %. [37] Ultrasuodatinjärjestelmä tuottaa 800 – 900 m³ puhdistettua vettä päivässä. Tämän ansiosta tuorevettä korvaamaan suodosvedellä noin 1,5–2 m³/t, jolloin vedenkulutus on laskenut 8,5 m³/t. [38] Hyödyistä huolimatta kustannukset ovat pysyneet maltillisina. Kuvassa 6 on esitetty Holmen Paper Madridin ultrasuodatuslaitteiston kustannustenjakautuminen.



Kuva 6. Ultrasuodattamisen kustannusjakauma [38]

Kokonaiskustannukset on laskettu parametreilla: membraanin vedenläpäisykyky 10 l/s, operointiaika 350 d/y, sähkönhintaa 0,043 e/kWh, membraanien käyttöikä 12 kuukautta, emäspesuintervalli 5 päivää ja happopesuintervalli 15 päivää.

Selluteollisuudessa käytännön esimerkkinä toimii Ruotsalaisen sulfiittisellun valmistaja Domsjö Fabriken AB:n kolme CR1000/60-suodatinta, jotka puhdistavat ruskean massan pesurien suodosvettä. Suodattamisen avulla syntynyt ligniiniä ja hartseja sisältävä konsentraatti johdetaan jatkokäsittelyyn hartsin elvyttämiseksi. Suodosvettä käytetään keittoliuoksen laimennusvetenä korvaamalla osa tuorevedestä. Tuoreveden säästön lisäksi menetelmä vähentää orgaanista kuormitusta biologisella puhdistamolla, mikä on johtanut kustannussäästöihin. [5; 30] Kuvassa 7 on esitetty havainnekuva suodattamisen vaikutuksista massan uuteainepitoisuuteen.



Kuva 7. *OptiCycle R- prosessin vaikutus TMP-massan uuteainepitoisuuteen (simuloitu). muokattu kohteesta [30]*

Kuvasta nähdään TMP-massan uuteainepitoisuuden olevan keskimäärin noin 40 % alhaisempi kuin referenssillä. Menetelmän ansiosta kumuloituneiden kolloidisten uuteainien, kuten pihkan määrä on vähentynyt paperinvalmistusprosessissa. Tämä vähentää märkäosan kemikaalien (dispergointiaine) kulutusta, sekä saostuma-alttiuden pienentymistä. [30]

3. PROSESSITEOLLISUUDEN MEMBRAANIT

Membraani on puoliläpäisevä kalvo, joka erottaa kaksi materiaalivirtaa toisistaan sallien tiettyjen komponenttien selektiivisen kulkeutumisen membraanin läpi. [4] Membraaniprosessit ovat hyvin samankaltaisia useilta osin. Niiden toiminta perustuu paine-eroon kalvopintojen välillä, eikä suodatusprosessi edellytä faasimuutosta rajapinnassa. Lisäksi menetelmät kuluttavat huomattavasti vähemmän energiaa kuin monet muut vaihtoehtoiset suodatusprosessit. [6] Membraanit jaotellaan eri prosessien mukaan neljään kategoriaan suodatustehokkuuden ja käyttötarkoituksen mukaan. Tämän lisäksi membraanit voidaan edelleen jaotella biologisiin ja synteettisiin, joista synteettiset membraanit ovat joko orgaanisia (polymeerit) tai epäorgaanisia (keraamit ja metallit). Synteettiset polymeerit jakautuvat kahteen eri kategoriaan: hydrofiilisiin ja hydrofobisiin, mutta ne voidaan myös erottaa toisistaan rakenteen perusteella. [39] Rakenteen perusteella membraanit voidaan jakaa symmetrisiin ja asymmetrisiin, sekä asymmetristen membraanien pintakerros edelleen isotrooppisiin ja anisotrooppisiin huokosten homogeenisuuden mukaan. [40]

Membraanien ominaisuuksilla ja morfologialla, kuten pinnan topografialla, varauksella ja hydrofiilisuudella on merkittävä vaikutus suorituskyykyyn, toimivuuteen ja foulaantumiseen. Rajapinnan ominaisuuksien, kuten pintajännityksen ja adsorption on todettu olevan tärkeässä osassa membraanien ja suodatettavan nesteen välisissä fysikaalisissa vuorovaikutuksissa. [6] Tässä tutkimuksessa keskitytään ainoastaan membraaneihin, joita hyödynnetään teollisuuden ultrasuodatusprosesseissa ja vielä erityisemmin plate and frame -tyyppisissä sovelluskohteissa.

3.1 Membraanimodulit

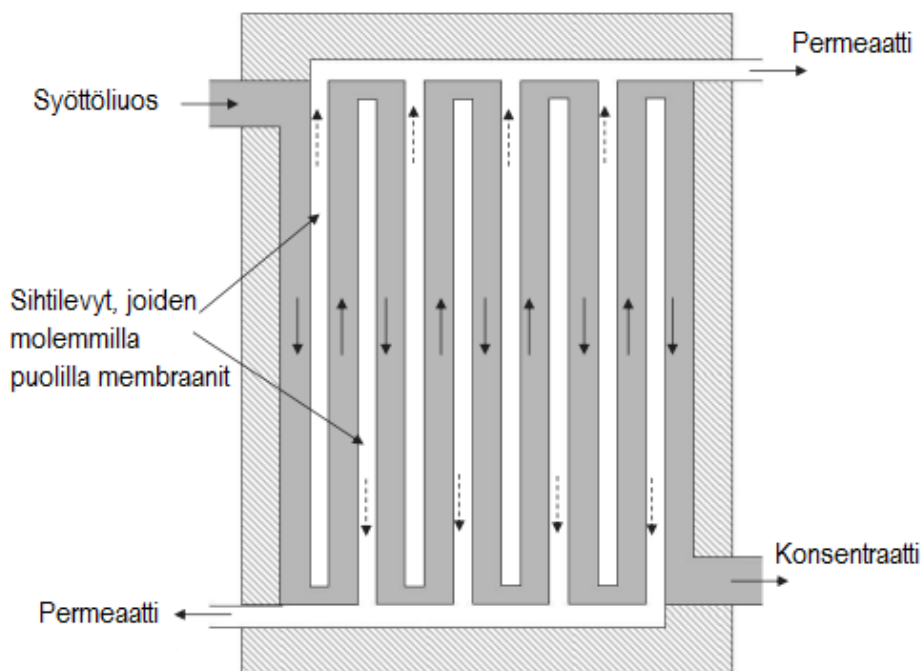
Membraanimodulit ovat ultrasuodatinyksiköiden tärkein osa, missä varsinainen suodattaminen tapahtuu. Membraanimodulit eroavat toisistaan membraanien konfiguraation, suodatuspinta-alan, tehokkuuden, operointitavan, energiankulutuksen ja käyttökohteen mukaan. [4-6] Membraanimodulit jaetaan neljään kategoriaan konfiguraationsa mukaan: Tasomaiset modulit (plate and frame), onttokuitumodulit (hollow fiber modules), spiraalimodulit (spiral wound modules) ja putkimaiset modulit (tubular modules). [2; 4; 41]

Membraanimoduli valitaan suodatettavan aineen, suodatustehokkuuden ja foulaantumistaipumuksen mukaan. [40] Riittävän tehokkaan suodatuskapasiteetin takaamiseksi membraanien suodatuspinta-alan tulee olla erittäin suuri. [5] Suodatuspinta-alan lisääminen tarkoittaa useiden membraanimodulien kytkemistä rinnakkain, mikä lisää ultra-

suodatinjärjestelmän tilankäyttöä. Kehitystyö on johtanut kohti tehokkaampia ja pienempiä suodattamia. Ilmiö on suosinut onttokuitu- ja spiraalimodulien käytön yleistymistä. [4] Membraanien ahtaiden virtauskanavien taipumus foulaantua ja tukkeutua rajoittaa niiden käyttöä, käsiteltäessä vaativia suuria partikkeleja sisältäviä effluenteja. [5]

3.1.1 Tasomaiset moduulit

Tasomaiset (plate and frame) moduulit koostuvat useista päällekkäisistä sihtilevyistä, joiden molemmilla puolilla on tasomainen membraani. Membraanit on kiinnitetty levyihin joko tiivisteillä, lukitteilla, liimalla tai suoralla liittämismenetelmällä. [4] Suodatustapahtuman onnistumiseksi jokaisen yksittäisen membraanin tulee olla tiiviisti liitetty sihtilevyihin vuotojen estämiseksi. [41] Suodatettava liuos syötetään membraanien pinnalle horisontaalisesti poikittaisvirtauksen aikaansaamiseksi. Permeaatti kulkeutuu membraanien läpi paineen vaikutuksesta, mistä kulkeutuu huokoisen sihtilevyn läpi kohti virtauskanavaa. Konsentraatti kulkee syöttökanavaa pitkin kohti poistoaukkoa. [4] Kuvassa 8 on esitetty tasomaisen modulin yksinkertaistettu rakenne ja toimintamalli.



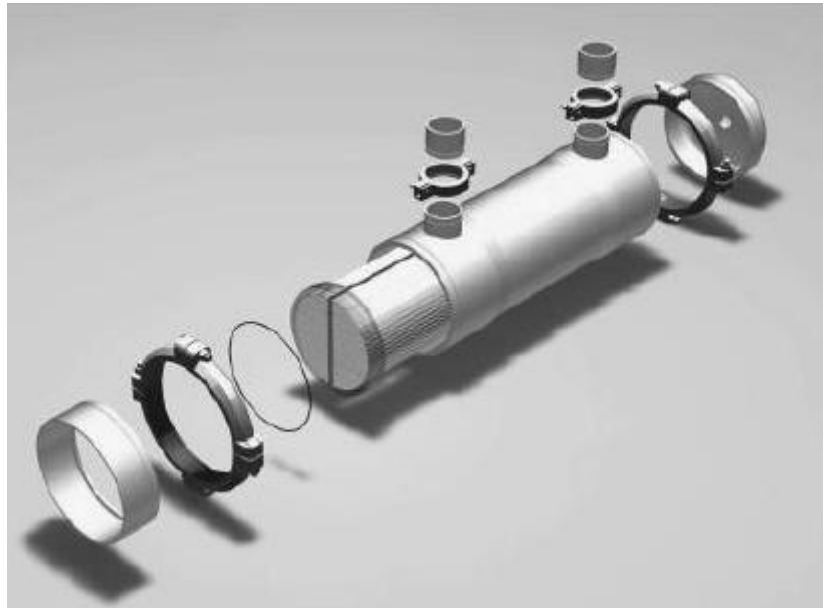
Kuva 8. Havainnekuva tasokalvomodulista, jossa useita membraaneja ladottuna päällekkäin [41]

Kuvan 8 membraanimodulissa on useita päällekkäin asetettuja tasomembraaneja. Moduuleissa membraanikalvojen määrä on suoraan verrannollinen suodatustehokkuuteen. [41] Suuresta investointi- ja käyttökustannuksista johtuen tasokalvomoduleja käytetään erityyppisissä vaativissa kohteissa. Käyttö on perusteltua kohteissa, joissa suodatettavan effluentin määrä on hyvin suuri ja foulaantuminen on yleinen ongelma johtuen suuresta partikke-

likonsentraatiosta. [5; 41] Leikkausvoimiin perustuvat CR- modulit ovat muunnelma tasokalvomoduleista. Niitä käytetään teollisuuden kohteissa, joissa effluentit sisältävät paljon suspendoituneita kiintoaineita ja suuria partikkeleita. [5; 33]

3.1.2 Putkimaiset modulit

Putkimaiset modulit koostuvat huokoisesta putkesta, jonka pinnalle membraanimateriaali on kiinnitetty. Menetelmä toimii poikittaisvirtauksella, jossa suodatettava liuos syötetään modulin sisälle ja permeaatti kulkeutuu paine-eron vaikutuksesta membraanin läpi. [4; 41] Kuvassa 9 on esitetty putkimaisen membraanin rakenne.



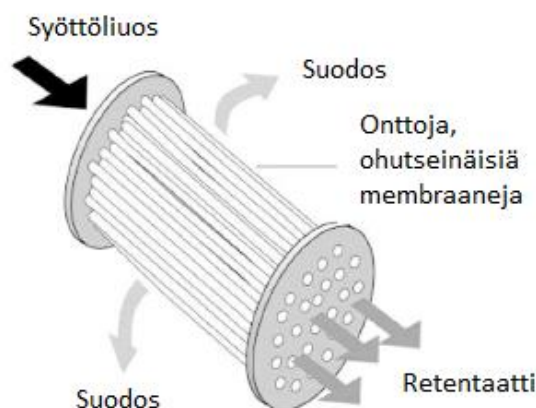
Kuva 9. Putkimainen membraanimoduli [4]

Putkimaiset membraanimodulit ovat rakenteltaan hyvin yksinkertaisia. Effluentti pumpataan modulin läpi nopeudella 6 m/s, joka on riittävän suuri konsentraatiopolarisaation vaikutusten minimoimiseksi. Poikittaisvirtaus yhdistettynä yksinkertaiseen putkimaiseen rakenteeseen mahdollistaa suodatettavan effluentin vapaan virtauksen. Tämän takia moduleja voidaan käyttää vaativissa kohteissa, joissa suspendoituneiden kiintoaineita on paljon. [4; 42] Moduli soveltuu erittäin hyvin öljyisen jätteen, jäteveden, elintarviketeollisuuden sekä paperi- ja selluteollisuuden käyttöön. [4] Myös putkimaiden modulien kemikaali, investointi- ja käyttökustannukset ovat suuret. Lisäksi prosessi kuluttaa paljon energiaa ja membraanien vaihtaminen on työlästä. [41; 42]

3.1.3 Ontelokuitumodulit

Ontelokuitumodulien (hollow fiber) toimintaperiaate on lähes vastaava kuin putkimaiden modulien. Yksittäisten membraanien poikkipinta-ala on huomattavasti pienempi, yleensä alle 2mm, mutta toisaalta suodatuspinta-ala on suurempi. [2; 42] Modulit koos-

tuvat useista putkimaisen rakenteen sisälle pakatuista ontoista kuiduista. Menetelmän avulla saavutetaan erittäin tiivis pakkaustiheys. Rakenne mahdollistaa erittäin suuren suodatuspinta-alan, minkä ansiosta suodatettavan effluentin määrä suhteutettuna modulin tilavuuden on erittäin suuri. [4; 41] Kuvassa 10 on esitetty onttokuitu-modulin rakenne ja toimintamalli.



Kuva 10. Onttokuitumodulin periaatekuva [7]

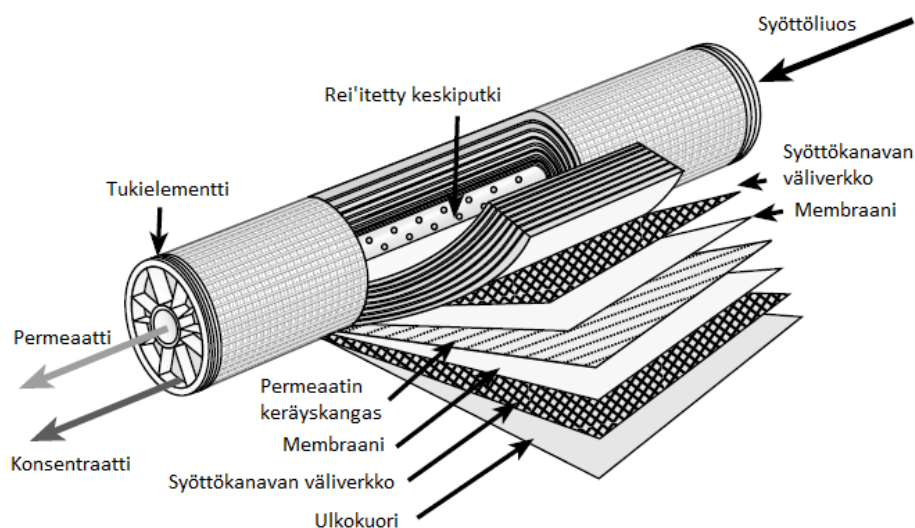
Ontelokuitumoduleja voidaan operoida kahdella eri tavalla riippuen suodatettavan liuoksen koostumuksesta. Yleensä suodatettava liuos syötetään onttojen kuitujen ulkopinnalle, jolloin permeaatti kulkeutuu paine-eron vaikutuksesta kuidun sisäpuolelle. Jos syöttöliuos ei sisällä suuria kiintoaineita tai kolloidisia partikkeleja, voidaan suodatettava liuos syöttää kuidun sisäpuolelle. Tällöin permeaatti kulkeutuu kuidun ulkopinnalle. [41]

Moduleja voidaan käyttää useiden eri teollisuuden alojen käyttötarpeisiin, kuten juomaveden käsittelyyn, nestemäisten elintarvikkeiden suodattamiseen, maitotuotteiden prosessointiin sekä osana muita suodatusmenetelmiä. [4; 41] Useilla teollisuuden aloilla onttokuitumodulit ovat kiinnostavin vaihtoehto johtuen järjestelmän suhteellisen pienestä koosta, korkealaatuisesta lopputuotteesta ja mahdollisuudesta räätälöidä tuote käyttökohteen mukaan. [4] Menetelmän heikkous on membraanikuitujen mekaaninen kestävyys, membraanimodulien hinta sekä vaikeasti toteutettava modulien vaihto. [42]

3.1.4 Spiraalimodulit

Spiraalimoduli (spiral wound- modul) on yksinkertaistettuna rullalle kääritty tasokalvomoduli. [6] Alun perin se suunniteltiin suolanpoistoon merivedestä, mutta alhaisesta hinnasta ja kompaktista koosta johtuen sen käyttö on lisääntynyt myös muilla teollisuuden aloilla. [42] Moduli koostuu useista tasomaisista membraaneista, joiden toisella puolella on syöttökanavan väliverkko (feed channel spacer) ja toisella puolella permeaatin keräyskangas (permeate collection material). Useat membraanit on kiinnitetty toi-

siinsa sandwich- rakenteen muodostamiseksi ja kierretty modulin keskellä olevan rei'itetyn putken ympärille. Modulin halkaisija on tavallisesti 6 – 45 cm ja pituus 75 cm – 1,5 m. [4] Kuvassa 11 on esitetty spiraalimodulin rakenne ja toimintaperiaate.



Kuva 11. *Spiral wound- modulin rakenne ja toimintaperiaate. [42]*

Menetelmässä suodatettava liuos membraanien välitiloihin, joista permeaatti puristuu paineen vaikutuksesta membraanin läpi. Permeaatti kulkeutuu permeaatin keräyskangasta pitkin modulin keskellä olevaan rei'itettyyn putkeen, josta se kerätään talteen. [2] Spiraalimodulit ovat tällä hetkellä yksi eniten tutkituista membraanimoduleista. [42] Nykyään niitä käytetään meriveden suolanpoistoon, murtoveden ja juomaveden käsitelyyn, elintarviketeollisuuden prosesseissa sekä sellu- ja paperiteollisuudessa. Menetelmän heikkous on materiaalien tiivistä pakkautumisesta johtuva foulaantuminen ja toisiinsa heikko elvytettävyyys. [4; 42]

3.2 Membraanimateriaalit

Ultrasuodatinteknologiaa käytetään usealla teollisuuden alalla monissa eri sovelluskoh-teissa. Prosessin muuttujat kuten lämpötila, suodatettavan liuoksen koostumus, kemi-kaalit, käyttöikä ja suodatustehokkuus asettavat membraaneille useita eri vaatimuksia. Tämän seurauksena on kehitetty useita eri membraanimateriaaleja, joilla on pyritty vas-taamaan teollisuuden vaatimuksiin. [5; 6] Membraanien tulee yhdistää hyvä läpäisyky-ky, selektiivisyys sekä riittävä mekaaninen stabiilitteetti. Membraanimateriaali valitaan prosessin vaatimusten, foulaantumistaipumuksen sekä termisen- ja kemiallisen kestä-vyyden perusteella. [6] Taulukossa 2 on listattu muutamia teollisuuden käytössä olevia membraanimateriaaleja sekä niiden valmistajia.

Taulukko 2. Kaupallisten ultrasuodattimien membraanimateriaaleja. [39]

Valmistaja	Materiaali	Moduli	MWCO (kDa)	Virtaus $\left(\frac{L}{h \cdot m^2}\right)$	Käyttökohde
AMI (DOW/FILMTEC)	PES	Spiraali	10	4,5–18,2	Lääke- ja ruokateollisuus
AMI (DOW/FILMTEC)	PAN	Spiraali	20	50	Jätevesien puhdistus
AMC (USA)	PES	Ontelokuitu	15	112	Lääke- ja ruokateollisuus
Aquious (UK)	PES	Ontelokuitu	100–150	27	Pintavesien käsittely
KOCH (USA)	PES	Spiraali	10	24–53	Jätevesien puhdistus
KOCH (USA)	PS	Ontelokuitu	100	32	PVC:n erottaminen
Millipore (USA)	PES	Ontelokuitu	5	35–45	Proteiinin puhdistus
Millipore (USA)	CA	Ontelokuitu	10	97,2	Proteiinin puhdistus
PALL	PES	Tasokalvo	0,5–10	187,2	Lääke- ja ruokateollisuus
Polymem	PS	Ontelokuitu	6	313,2	Proteiinin puhdistus
Sterlitech	PES	Ontelokuitu	0,04–23	9,2–210	Lääke- ja ruokateollisuus

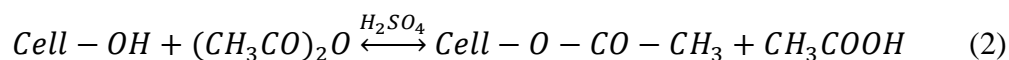
Eri materiaalit tarjoavat eri ominaisuuksia, joita voidaan muokata selektiivisyyden parantamiseksi. Mahdollisimman hyvän kemiallisen ja termisen stabiiliteetin takia on suotavaa valita membraanimateriaali, jonka lasimuutoslämpötila (T_g), sulamispiste (T_m) ja kiteisyys ovat mahdollisimman suuret. [6] Materiaalien kirjo on hyvin laaja, minkä takia tämän tutkimuksen tarkoituksena on keskittyä ainoastaan synteettisesti valmistettuihin orgaanisiin polymeerimembraaneihin ja niiden ominaisuuksiin.

3.2.1 Selluloosa- asetaatti

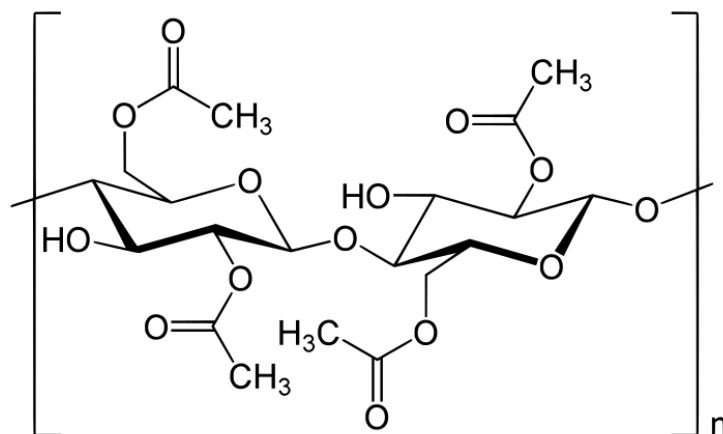
Selluloosa on kasvien solukon osa, joka aikaansaa niiden rakenteellisen jäykkyyden. Selluloosa koostuu lineaarisista D-glukoosin ketjuista ($C_6H_{10}O_5$), jotka kiinnittyvät toisiinsa $\beta(1 \rightarrow 4)$ glykosidi- sidoksilla. Lineaariset ketjut vuorovaikuttavat viereisten ketjujen kanssa ja muodostavat rakenteeltaan kiteisiä mikrofibrillejä. [43] Selluloosan perusmuotoa voidaan käyttää useissa sovelluskohteissa sellaisenaan. Rakennetta muokkaamalla voidaan valmistaa ominaisuuksiltaan erilaisia selluloosapohjaisia materiaaleja. Tämän takia selluloosa voi esiintyä neljässä eri polymorfisessa muodossa:

- Natiivi selluloosa eli selluloosa I: Selluloosan perusmuoto
- Selluloosa II: Saadaan regeneroimalla selluloosa I:sta
- Selluloosa III: Valmistetaan käsittelemällä selluloosa I tai II nestemäisellä ammoniakilla
- Selluloosa VI: Valmistetaan lämpökäsittelyn avulla selluloosa I tai II:stä [44]

Selluloosa-asetaatti (CA) on selluloosan asetaattiesteri. Selluloosa-asetaattia valmistetaan selluloosan ja etikkahappoanhydridin välisellä reaktiolla, käyttämällä liuottimena etikkahappoa ja katalyyttinä rikkihappoa kaavan 2 mukaan. [45]



Reaktion etenee kunnes kaikki anhydroglukoosin hydroksyyli ryhmät ovat reagoineet asetyyli ryhmien kanssa. [45] Esteröintireaktion lopputuotteena syntyy selluloosa-asetaatti, jonka primäärinen rakenne on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Selluloosa-asetaatin primäärirakenne. [6]

Reaktion seurauksena osa pyronaasirenkaiden hydroksidiryhmistä korvautuu asetaattiryhmillä (CH_3CO_2^-) hydrolyysin seurauksena. Selluloosaa ja sen johdannaisia on käytetty membraanimateriaaleina 1960-luvun alusta alkaen. [43] Materiaaliominaisuuksiltaan ne muistuttavat enemmän synteettisiä muoveja, kuin selluloosaa materiaalin kemiallisesta rakenteesta johtuen. [45] CA- membraanit ovat rakenteeltaan asymmetrisiä, lujia, joustavia ja sitkeitä. Lisäksi materiaalin hydrofiilisuus tekee siitä hyvin moniin eri käyttökohteisiin soveltuvan materiaalin. Hydrofiilisuudesta johtuen selluloosa-asetaatista valmistettujen membraanien foulaantumisen on todettu olevan huomattavasti vähäisempää kuin muiden synteettisten membraanimateriaalien. [10; 26; 46] Lisäksi CA- membraanien materiaalikustannukset ovat alhaiset ja virtauskapasiteetti erinomainen. [43]

Lämmönkesto ja kemiallinen kestävyys ovat selluloosa-asetaatin heikkouksia. Selluloosa-asetaatin lasisiirtymälämpötila (T_g) on noin 69 °C. [6] Matala lasisiirtymälämpötila rajoittaa käyttöä tietyissä teollisuuden kohteissa. Esimerkiksi selluteollisuudessa lämpötilat ylittävät useissa suodatuskohteissa 90 °C. [5] Lisäksi CA- membraaneilla on hieinan rajoittunut alkalisien ja happamien olosuhteiden kesto. Tämä johtuu selluloosan rakenteen 1,4'-β-glykosidiryhmillä toisiinsa liittyneistä glukooseista. [47] Hyvin happamissa olosuhteissa selluloosa-asetaatin pääketjun β-glykosidisidokset hajoavat. Polymerin molekyylipainon pientyminen johtaa lopulta rakenteen hajoamiseen. Hyvin

alkaalisissa liuoksessa CA- membraanien asetyyliiradikaalit lohkeavat hydrolyysin seurauksena. [13]

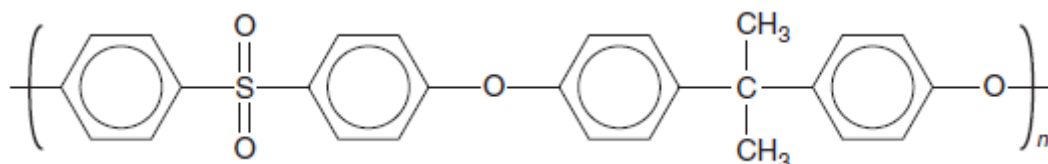
3.2.2 Regeneroitu selluloosa

Regeneroitua selluloosaa (RC) valmistetaan joko liuottamalla tai saostamalla (regeneroimalla) selluloosaa tai konsentroitujen alkaalisten liuosten avulla. Regeneroitu selluloosa eli selluloosa II on termodynaamisesti stabiilimpaa kuin selluloosa I. Tämän takia muutos selluloosa I:stä selluloosa II:een on irreversiibeli. [44] RC- membraaneilla on hyvä terminen stabiilius sekä erinomaiset mekaaniset ominaisuudet, mikä johtuu rakenteen vahvoista molekyylien välisistä- ja sisäisistä vetysidoksista. [48] Regeneroidun selluloosan molekyyli rakenne vastaa natiivia selluloosalla, mutta kiderakenne ei ole tarkkaan tiedossa. Tutkimukset osoittavat selluloosan ja regeneroidun selluloosan välisten erojen johtuvan polymeeriketjujen välille sekä ketjun sisällä muodostuvista vetysidoksista. Regenerointi muokkaa vetysidosten tiheyttä, mikä tekee materiaalista kestävämmän. [49]

RC- membraanit ovat luonteeltaan hydrofiilisiä ja anisotrooppisia. Hydrofiilisyys tekee niistä suosittuja paperiteollisuuden käyttämissä ultrasuodatinyksiköissä. RC- membraanien on tutkimuksissa todettu foulaantuvan huomattavasti monia muita membraaneja vähemmän ja hitaammin. [9; 50] RC- membraanit on havaittu erittäin toimiviksi erityisesti käyttökohteissa, joissa suodatettavien effluenttien sisältämät partikkelit ovat hydrofiilisiä. Esimerkiksi selluteollisuuden prosessivesien suodattamisessa. [10] Toisaalta regeneroidun selluloosan heikko kemiallinen ja terminen kestävyys rajoittaa niiden käyttöä. [13]

3.2.3 Polysulfoni

Polysulfoni (PS) on faasi-inversiolla synteettisesti valmistettu amorfinen polymeerimateriaali, joka on rakenteeltaan asymmetrinen. [39] Polysulfonit koostuvat aryyli-ryhmisistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa sulfonyyli ($-SO_2-$)- ja eetteriryhmillä ($-O-$), kuten kuvassa 13.



Kuva 13. Polysulfonin primäärinen rakenne. [6]

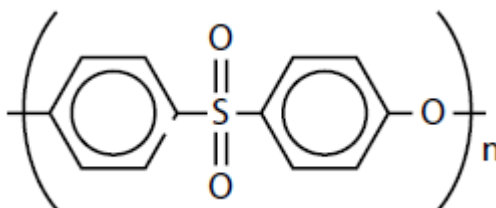
Eri segmentit ja niiden sitoutuminen aiheuttaa eri ominaisuuksia polymeerille. Aryleenieetterisegmentit ja isopropylideeniryhmät ovat luonteeltaan polaaritomia elektroninluovuttajia. Ne aikaansaavat polymeeriketjujen elastisuuden. Aryleenisulfoniryhmät

ovat voimakkaasti elektroniposiitivisia ja luonteeltaan polaarisia. Niiden sidostuminen muihin polymeeriketjuihin aikaansaa materiaalin jäykkyyden, sekä kemiallisen ja termisen stabiliteetin. [51]

Polysulfonilla on erittäin hyvä terminen- ja kemiallinen kestävyys. Materiaalin lasisiirtymälämpötila on lähteestä riippuen noin 190 °C ja ylin käyttölämpötila noin 75 °C. Alkaalisia ja happamia olosuhteita materiaali kestää erittäin hyvin (pH 1 – 13). [6; 13; 39] Termisten ja kemiallisten ominaisuuksien ansiosta polysulfonimembraanit ovat yksi käytetyimmistä materiaaleista selluteollisuuden prosessivesien suodattamisessa. [5; 6]

3.2.4 Polyetterisulfoni

Polyetterisulfoni (P/PES) on amorfinen polymeerimateriaali, jossa yhdistyy kustannustehokkuuden, riittävän selektiivisyyden ja soveltuvuuden useisiin prosesseihin. Polyetterisulfoni koostuu sulfoniryhmällä (SO_2) toisiinsa kiinnittyneistä fenyleenirenkaista, sekä pääketjussa olevasta etterisidoksesta ($-O-$). [39] Kuvassa 14 on esitetty polyetterisulfonin primäärirakenne.



Kuva 14. Polyetterisulfonin primäärirakenne [39]

Polyetterisulfonia on erittäin suorituskykyinen materiaalia, johtuen sen lämmönkestosta, kemikaalien kestosta, mekaanisesta kestävyydestä ja hydrolyyttisestä stabiiliudesta. [39] Lähteestä riippuen PES membraanien lasisiirtymä lämpötilaksi on määritetty 190–230 °C, minkä takia materiaalia voidaan hyödyntää myös selluteollisuudessa. [6; 40] Polyetterisulfonimembraanit kestävät hyvin alkaalisia ja happamia olosuhteita (pH 1–13). Tästä huolimatta membraanit ovat herkkiä hapettaville aineille, kuten kloorille, natriumhypokloriitille ja natriumhydroksidille. Suurin sallittu klooripitoisuus lyhytaikaisessa altistuksessa on 200 ppm ja pitkäaikaisessa altistuksessa 50 ppm. [13] Lisäksi sen herkkyys liuottimelle voi joissakin tapauksissa rajoittaa käyttöä. [40]

Polyetterisulfonista on mahdollista valmistaa useita eri membraanikonfiguraatioita ja –moduleja huokoskoon vaihdellessa 0,001–0,2 µm välillä. Tämän takia materiaali soveltuu suodatusvaatimuksiltaan hyvin erilaisiin kohteisiin. [39] P- membraanien käyttöä useissa käyttökohteissa rajoittaa sen hydrofobinen luonne. Hydrofiilisuus ja huono kostuminen nopeuttavat membraanin foulaantumista, minkä takia PES ei aina ole paras vaihtoehto suodatustehokkuutta ja käyttöikää ajatellen. [6; 10; 21; 39; 50]

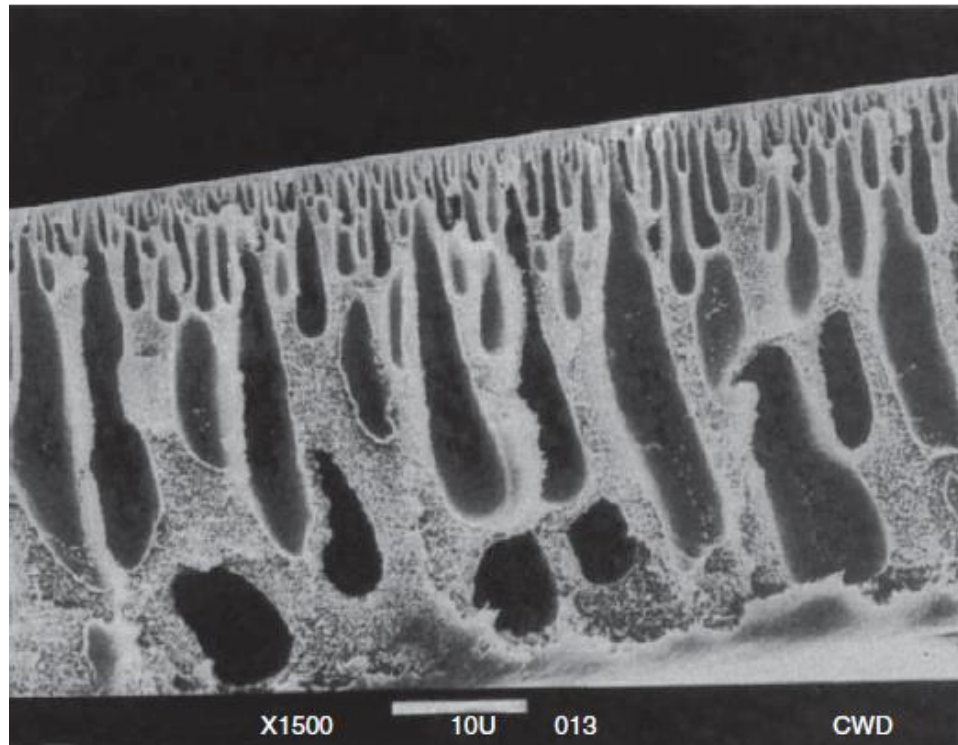
Polyeetterisulfonin toiminnan ja suodatustehokkuuden parantamiseksi, membraanin hydrofiilisuutta ja pinnan kostuvuutta voidaan lisätä. Asymmetrisen polymeerin pintarakenteeseen voidaan vaikuttaa lisäaineiden avulla. Esimerkiksi polyvinyylipyrrolidonin (PVP), polyetyleeniglykolin (PEG) ja glyserolin avulla membraanin pintaominaisuuksia voidaan muokata. [6] Polyetyleeniglykoli muuttaa polymeroitumisen termodynamiikkaa ja kinetiikkaa, mikä vaikuttaa membraanin huokoskokoon ja huokoisuuteen. Toisaalta tutkimusten mukaan vaikutus ei ole pitkäikäinen, sillä hapettavat pesuaineet ja fysikaalinen kuluminen aiheuttavat hydrofobisuuden vähenemisen lisäaineiden liukenemisen takia. [40]

3.3 Rakenne ja Pintaominaisuudet

Membraanien huokoskoon ja molekyylipainon raja-arvon lisäksi membraanien suodatustehokkuuteen ja toiminnallisuuteen vaikuttavat poikkipinta-alan rakenne, sekä pintaominaisuudet. Vuorovaikutukset membraanin, suodatettavan nesteen ja liuenneiden partikkelien välillä vaikuttavat suoraan membraanien suorituskykyyn, sekä elinikään. Oikeanlaisen pintakemian avulla liuenneiden partikkelien tarttuminen membraanin pinnalle vähenee hydrostaattisten voimien seurauksena. Tämä pidentää membraanien elinikää ja parantaa suodatustehokkuutta. Ilmiöllä on positiivinen vaikutus ultrasuodattimien käyttökustannuksiin vähentyneen pesutarpeen, huoltoseisakkien ja varaosien tarpeen kautta.

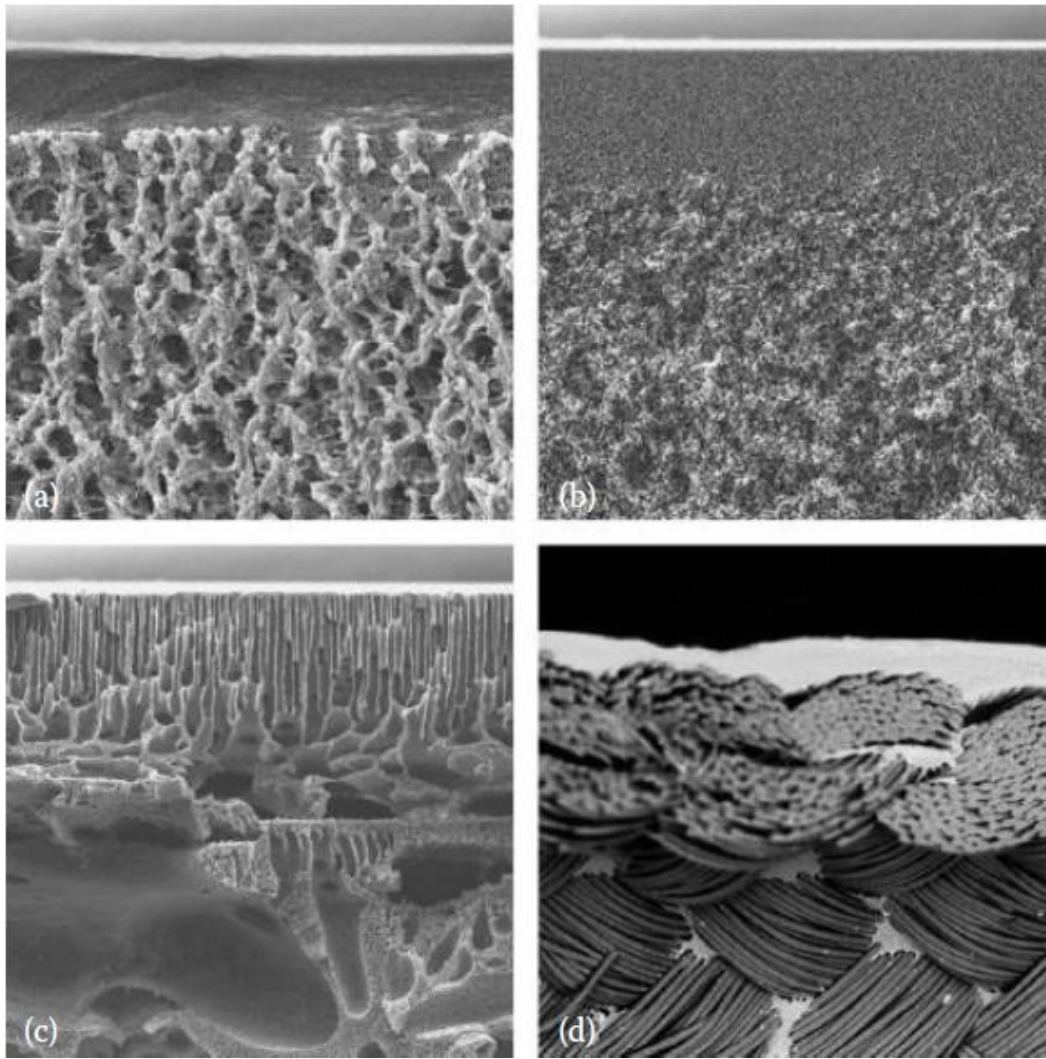
3.3.1 Rakenne

Membraanit voidaan jaotella rakenteen mukaan symmetrisiin ja asymmetrisiin membraaneihin. Rakenne määrittää suodatusmekanismin ja membraanin käyttökohteen. Symmetriset membraanit ovat joko huokoisia, sylinterimäisesti huokoisia tai homogeenisiä. Asymmetriset membraanit voivat olla huokoisia, huokoisia tiiviillä päällikerroksella, sekä kahdesta huokoisuudeltaan erilaisesta kerroksesta koostuvia komposiitteja. [39] Ultrasuodattimien membraanit ovat lähes poikkeuksetta rakenteeltaan asymmetrisiä (kuva 15). [6]



Kuva 15. Elektronimikroskooppikuva asymmetrisestä ultrasuodattimen membraanista. [6]

Membraanien asymmetrisyydellä tarkoitetaan poikkipinta-alan jakautumista huokoisuudeltaan kahteen eri faasiin. Kuten kuvasta 12 nähdään, membraanin pintakerros koostuu huomattavasti tiheämmästä rakenteesta, jota tukee paksumpi ja huokoisempi kerros. [6] Asymmetriset membraanit voidaan edelleen jaotella isotrooppisiin ja anisotrooppisiin membraaneihin pintakerroksen huokosten homogeenisuuden mukaan. Isotrooppisilla membraaneilla huokokset ovat identtisen kokoisia membraanin pintakerroksessa syvyydestä huolimatta. Anisotrooppisilla membraaneille pintakerroksen huokosten koko ei ole homogeeninen. [40] Kuvassa 16 on esitetty neljän erilaisen membraanin poikkileikkauksen rakenne, josta nähdään rakenteiden erot.



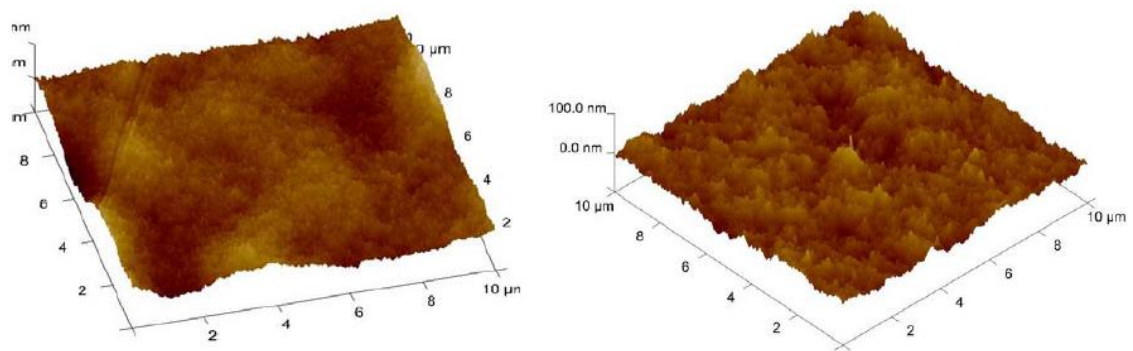
Kuva 16. Eri membraanien poikkileikkauksia: (a.) Isotrooppinen asymmetrinen membraani, jossa mikrohuokoinen tukikerros; (b.) isotrooppinen asymmetrinen membraani, jossa sienimäinen tukikerros; (c.) Anisotrooppinen asymmetrinen membraani, jossa sauvamainen tukikerros; (d.) Onttokuitu-modulin komposiittimembraani. [40]

Anisotrooppiset rakenteet ovat suodattamisen selektiivisyyden ja tehokkuuden kannalta paras vaihtoehto, mutta joissakin tapauksissa ne ovat herkempiä fysikaalisille ja kemiallisille muutoksille. Asymmetristen membraanien tukikerros voidaan edelleen jaotella sienimäisiin ja sormimäisiin rakenteisiin (kuva 13b ja 13c). [40] Kuvassa 13c on esitetty anisotrooppisten asymmetristen membraanien sauvamaiset huokokset. Niiden halkaisija pienenee vähitellen syöttöpuolen pintaa kohti. Asymmetristen membraanien tiheimmän selektiivisen kerroksen paksuus on lähteestä riippuen $0,1\text{--}0,5\text{ }\mu\text{m}$ ja huokoisemman tukikerroksen paksuus noin $50\text{--}150\text{ }\mu\text{m}$. Tiivis selektiivinen pintakerros erottelee suodattavasta nesteestä liuenneet partikkelit. Huokoisen taustakerroksen tehtävä on tukea ohutta pintakerrosta. Lisäksi huokoisen taustakerroksen avoimemmat huokokset parantavat membraanin läpi kulkevan nesteen virtausta [39] Komposiittimembraaniksi kutsutaan rakennetta, jossa pinta- ja tukikerros koostuvat eri materiaaleista (kuva 13d). Kom-

posiittimembraanit voivat olla isotrooppisia tai anisotrooppisia ja niitä käytetään lähinnä RO/NF-suodattimissa. [40]

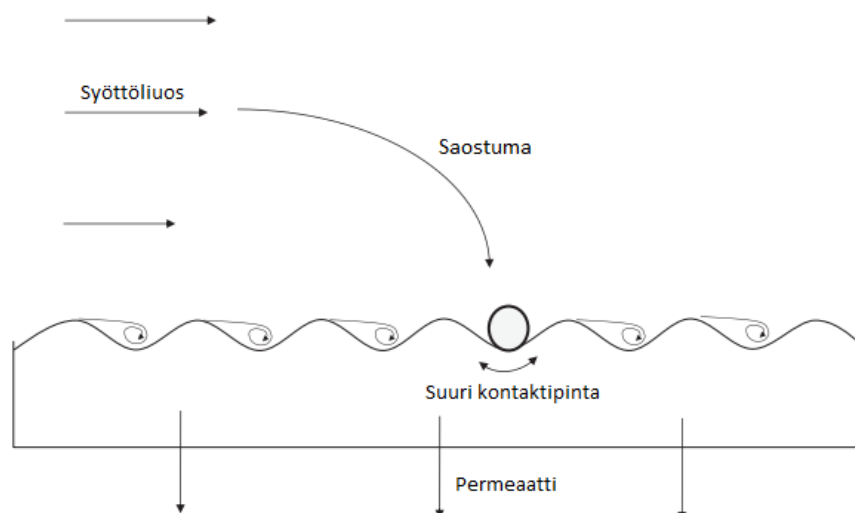
3.3.2 Morfologia

Membraanien poikkileikkauksen rakenteen lisäksi pinnan morfologia vaikuttaa membraanien käyttäytymiseen, suodatustehokkuuteen ja foulaantumiseen. [6] Morfologialla tarkoitetaan membraanin pinnan epätasaisuutta, aaltoilevuutta ja tekstuuria [50]. Eri materiaaleista valmistettujen membraanien morfologia on erilainen, mutta se riippuu myös käytetyistä lisäaineista ja niiden moolimassasta. [39] Kuvassa 17 on esitetty kahden eri membraanin pinnan morfologia atomivoimamikroskoopilla kuvattuna.



Kuva 17. Polyeetterisulfonin (vasen) ja regeneroidusta selluloosasta valmistetun membraanin pinnan morfologia. [50]

Pinnan morfologialla on suuri vaikutus membraanien foulaantumiseen suodatustapah-tuman aikana. Liuenneiden molekyylit tarttuvat membraanin pinnalle todennäköisempää mitä epätasaisempi pinta on. Aktiivinen pinta-ala on suoraan verrannollinen membraanin ja liuenneiden partikkelien välisiin vuorovaikutuksiin. Mitä suurempia vuorovaikutukset ovat, sitä todennäköisempää foulaantuminen on. [10; 50] Epätasaiselle pinnalle muodostuu todennäköisemmin alueita, joiden pinnalla virtausnopeus on pienempi (kuva 18).



Kuva 18. Partikkelien saostuminen epätasaiselle membraanipinnalle. [40]

Aaltoilevan pinnan suuri pinta-ala lisää partikkelien saostumista membraanien pinnalle. Tämä johtuu van der Waals:n voimien, varausten vuorovaikutusten ja dipoli-dipoli-voimien paikallisesta voimistumisesta. Lisäksi poikittaisvirtauksen synnyttämät leikkausvoimat ovat pienemmät kuin tasaisella pinnalla, minkä takia partikkeleiden adheesio on todennäköisemmin pysyvää. [40] Joidenkin tutkimusten mukaan pinnan epätasaisuutta on pidetty jopa hydrofobisuutta todennäköisempänä syynä membraanien foulaantumislle. [52]

3.3.3 Huokoskoko ja MWCO

Membraanien huokoskoko ja MWCO (molecular weight cut off) määrittävät membraanien suodatusasteen ja läpäisyn. Ultrasuodattimien huokoskoko vaihtelee suodatettavan materiaalin ja käyttökohteen mukaan $0,00 - 0,01 \mu\text{m}$ välillä. [1; 2] Toisin sanoen liuenneet molekyylit, joiden kokoluokka on $1,0 - 100 \text{ nm}$, voidaan erottaa suodatustapahtumassa riippuen membraanin molekyylipainon raja-arvosta. [1] Membraanien huokoskoon ja selektiivisyyden välisen riippuvuuden lisäksi, huokoskoolla ja foulaantumislle on havaittu selkeä yhteys. Suurien huokosten on todettu olevan pieniä huokosia alttiimpia foulaantumislle. Suodatettavan nesteen liunneet partikkelit tunkeutuvat isojen huokosten sisälle aiheuttaen niiden tukkeutumisen. Huokoskoon vaikutus foulaantumiseen vaihtelee tutkimusten välillä suodatusolosuhteista riippuen. [40]

UF- membraanien anisotrooppisesta rakenteesta ja huokoskokojakaumasta johtuen membraanien molekyyliraja-arvon käyttö on perustultua suodatustehokkuutta määrittäessä. [53] Tästä johtuen molekyylipainon raja-arvo on yksi käytetyimmistä suureista membraanien suodatustehokkuuden karakterisoinnissa. [4; 6] Ultrasuodatinmembraanien kehityksen alkuvaiheessa menetelmää käytettiin pääasiassa makromolekyylien erottamiseen. Koska makromolekyylien koko määritellään molekyylipainon perusteella, pohjautuu ultrasuodattimien membraanien makromolekyylien erotuskyky molekyyli-

painoon. [6] MWCO on suoraan riippuvainen huokosten koosta ja kokojakaumasta ja sillä tarkoitetaan pienintä liuenneiden komponenttien molekyylipainoa Daltoneissa (Da), joista 90 % retentoituu suodatustapahtumassa. [2]

MWCO:n tarkka määrittäminen ei ole yksiselitteistä johtuen:

1. Membraanien epätasaisesta huokoskokojakaumasta
2. Membraanien hydrofobisuudesta, joka johtaa proteiinien adsorptoitumiseen membraanin pinnalle ja huokosten sisälle. Tämä voi johtaa huokoskoon pienemiseen sekä sekundäärisen filmikerroksen muodostumiseen. Ilmiö voi muuttaa membraanin selektiivisyyttä
3. Mittaustarkkuudesta
4. MWCO:n määrittämiseen valitusta markkeriproteiinien polymeerien muodosta ja koosta. Lineaarinen polymeeriketju voi läpäistä membraanin, toisin kuin saman molekyylipainon omaava pallomainen molekyyli.

Molekyylipainon raja-arvon määrittämien ei ole yksiselitteistä, mutta se on erittäin hyödyllinen työkalu valittaessa membraania. UF membraanien suodatustehokkuus on huokoskoon lisäksi riippuvainen liuoksen ja membraanin vuorovaikutuksista, makromolekyylien koosta ja muodosta, sekä konsentraatiopolarisaatiosta. Kuitenkin mahdollisimman hyvän suodatustehokkuuden varmistamiseksi suodatettavien makromolekyylien ja huokoskoon välillä tulisi olla noin 10-kertainen. Vastaavasti MWCO:n tulisi olla noin puolet pienempi kuin pienimmän suodatettavan liuenneen molekyylin molekyylipaino. [6]

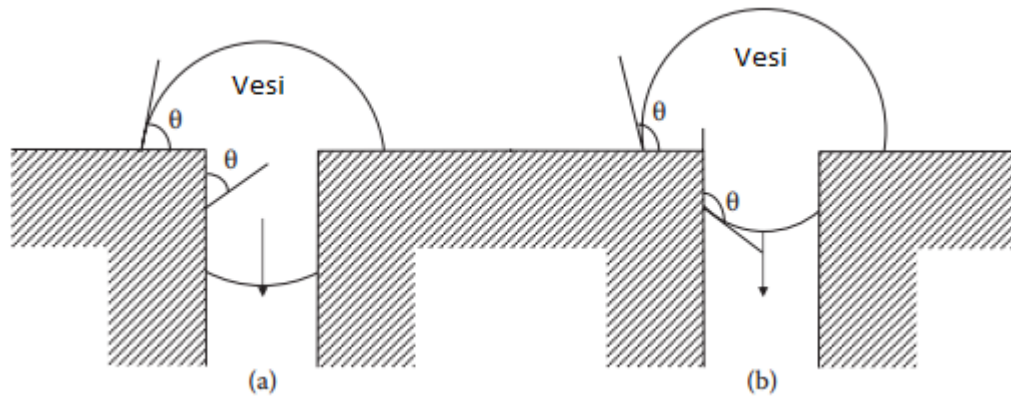
Kaupallisten ultrasuodattimien membraanien cut-off -arvo vaihtelee 1–500 kg/mol välillä. Selluteollisuuden alkaalisten jätevesien käsittelyyn käytettävien membraanien cut-off -arvo on noin 4–8 kg/mol. Paperiteollisuuden kiertovesien suodattamiseen käytettävien membraanien vastaavat arvot vaihtelevat 30–150 kg/mol välillä. Päälystyspaston ja peitevärien suodattamiseen ja elvyttämiseen käytettävien membraanien cut-off -arvot vaihtelevat 30–500 kg/mol välillä. [5]

3.3.4 Hydrofiilisuus

Suodatettavan veden ja membraanin välisillä vuorovaikutuksilla on merkittävä vaikutus membraanin suodatustehoon ja elinikään. Tärkeimmät vuorovaikutukset tapahtuvat membraanin ja suodatettavan nesteen, sekä membraanin ja liuenneiden partikkelien välillä. Membraanien hydrofiilisuus/hydrofobisuus, eli affiniteetti vettä kohtaan, on avainasemassa vuorovaikutusten luonteen kannalta. Hydrofiilisella membraanilla affiniteetti vettä kohtaan on suuri. Vastaavasti hydrofobisella membraanilla se on pieni. [54]

Kontaktikulmamittaus on käytetyin menetelmä membraanien hydrofobisuuden ja hydrofiilisuden määrittämiseen. Mitä suurempi kontaktikulma on, sitä hydrofobisempi mate-

riaali. Kontaktikulman tulee olla pienempi kuin 90° , jotta vesi kulkeutuu spontaanisti tutkittavan membraanin huokosiin. Kuvassa 19 on esitetty kontaktikulman tasapainotila.



Kuva 19. Kontaktikulman tasapainotila huokosen kostutustapahtumassa: (a) $\theta < 90^\circ$ ja (b) $\theta > 90^\circ$. Muokattu kohteesta [40]

Jos kontaktikulma on suurempi kuin 90° , veden kulkeutumista membraanin läpi tulee edesauttaa paineen kasvattamisella. Todellisuudessa membraanin pinta ei ole täysin tasainen ja yhtäläinen, minkä takia kontaktikulman suuruus vaihtelee mittauspisteestä riippuen. [40]

Hydrofiilisten membraanien oletetaan olevan vähemmän alttiita foulaantumiselle. Membraanin ja vesimolekyylien väliset vuorovaikutukset estävät liuenneita molekyylejä tarttumasta membraanin pinnalle. Suurin syy hydrofobisten membraanien foulaantumiselle on membraanien ja veden väliset vuorovaikutukset. Vesimolekyylien repulsio pois päin hydrofobisten membraanien pinnasta on pinnan entropiaa lisäävä spontaani prosessi. Repulsiosta johtuen foulanttien on helpompi absorboitua membraanien pinnalle ja dominoida rajakerroksen vuorovaikutuksia. [55] Hydrofiilisillä membraaneilla on polaarisia tai varautuneita funktionaalisia ryhmiä, joihin polaariset vesimolekyylit kiinnittyvät vastatakseen pinnan polarisuuteen. Hydrofobisten membraanien heikot van der Waals-voimat eivät ole riittävän voimakkaita pitämään vesimolekyylejä membraanien pinnalla. Tällöin liuenneet partikkelit adsorboituvat helpommin hydrofobisten membraanien pinnalle. [40] Taulukossa 3 on jaoteltu membraanit niiden hydrofobisuuden/hydrofiilisuuden mukaan.

Taulukko 3. *Hydrofiiliset ja hydrofobiset membraanit [39]*

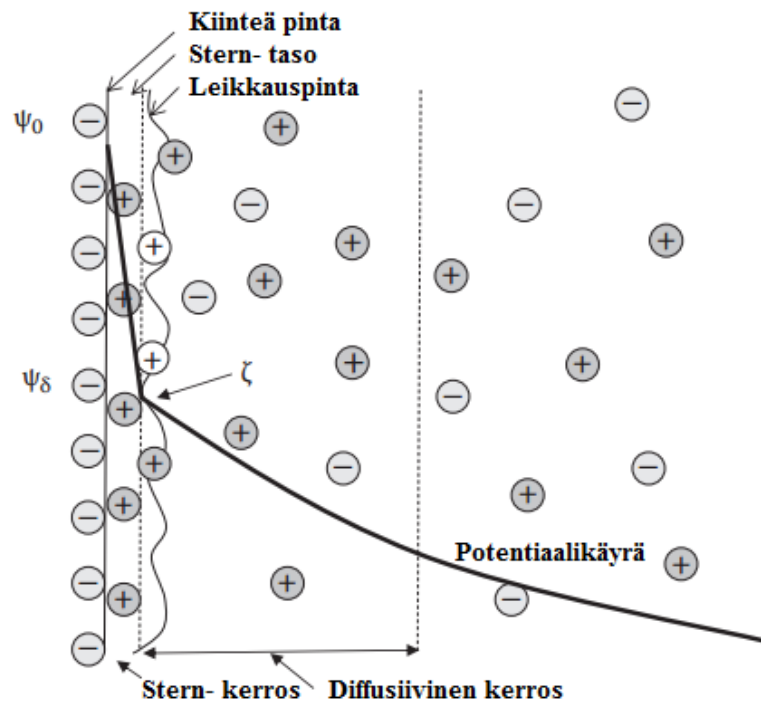
Hydrofiiliset membraanit			
Polyvinyylialkoholi	PVAL	Selluloosa-asettaatti	CA
Polyvinyylikloridi	PVC	Selluloosa-asettaatti-butyraatti	CAB
Polyamidi	PA	Selluloosa-asettaatti-propionaatti	CAP
Polyakryylihapo	PAA	Selluloosanitraatti	CN
Polyeteenioksidi	PEOX	Selluloosa-propionaatti	CP
Polyakryliniiri	PAN	Etyyliselluloosa	EC
Polyvinyyliasettaatti	PVAC	Karboksimetyyliselluloosa	CMC
Polyvinyylibutyaali	PVB		
Hydrofobiset membraanit			
Polysulfoni	PS	Polytetrafluorietyleni	PTFE
Polyeetterisulfoni	P/PES	Polyeteeni	PE
Polyvinyyliideenifluoridi	PVDF	Silikoni	
Polykarbonaatti	PC	Polyfenyleenioksidi	PPO
Polypropeeni	PP	Polyfenyleenisulfidi	PPS
Polymetyylimetakrylaatti	PMMA	Polystyreeni	PS

Membranien hydrofiilisuus/hydrofobisuus ei riipu ainoastaan membraanimateriaalista, vaan se on useiden tekijöiden summa. Lisäaineet, liuottimet, kiteisyys, valmistusmenelmä ja olosuhteet, sekä pinnan morfologia vaikuttavat kokonaisuuteen. Lisäksi siihen voidaan vaikuttaa erilaisten pintakäsittelyiden avulla. [39] Useat eri tutkimukset ovat osoittaneet membranien hydrofobisuuden olevan yksi tärkeimmistä tekijöistä foulaantumisen kannalta. [10; 21; 32] Tämän on todettu johtuvan vähäisemmistä vuorovaikutuksista membranien ja hydrofobisten luontaisten orgaanisten aineiden (NOM) välillä. [40] Membranien hydrofiilisuus ei estä täysin foulaantumista, mutta se hidastaa sitä. Foulaantumisen seurauksena hydrofiilisten membranien on todettu muuttuvan hydrofobiseksi, mikä luonnollisesti lisää niiden taipumusta foulaantua. [10]

3.3.5 Pintavaraus ja zetapotentiaali

Membraneilla on materiaalista riippuen pintavaraus, jonka luoma potentiaalientä hylkii tai vetää puoleensa suodatettavassa liuoksessa olevia varauksellisia hiukkasia. Tämän perusteella pintavaruksen on todettu vaikuttavan membranien foulaantumistaipumukseen. Vaikka pintavaraus riippuu materiaalista, tiedetään liuoksen pH:n vaikuttavan pintavaruksen suuruuteen. Tämän perusteella myös suodatusolosuhteella on vaikutusta foulaantumiseen. [54] Sternin mallin mukaan varautuneen pinnan kohdatessa elektrolyyttiliuoksen, ympäröivät vastakkaismerkkiset ionit varautuneen pinnan. Vahvoista elektrostaattisista vuorovaikutuksista johtuen osa vastaioneista absorboituu membranin pinnalle muodostaen Stern- tason. Loput jäljelle jääneet vastaionit jakautuvat

stern- tason ulkopuolelle, jossa ne voivat vapaasti liikkua diffusiivisen kerroksen sisä- ja ulkopuolella kuten kuvassa 20. [40]



Kuva 20. Sternin mallin mukainen sähköinen kaksoiskerros. Muokattu kohteesta [40]

Vastaionien profiili diffusiivisessa kerroksessa saavuttaa tasapainotilan. Se on riippuvainen sähköisistä vuorovaikutuksista, satunnaisesta Brownin liikkeestä ja konvektiivisen virtauksen nopeudesta. Sähköinen potentiaali on suurin kappaleen pinnalle, josta se heikkenee nopeasti liikuttaessa kohti Stern- tason ulointa osaa. Tason ulkopuolella sähköinen potentiaali heikkenee hitaasti kohti varauksetonta tilaa. [40]

Membranin pintavarausta ilmennetään Zeta- potentiaalin avulla. Pintavaraukseltaan negatiivisten membraanien on uskottu vastustavan varautuneiden hiukkasten takertumista membraanien pinnalle. Useimmat biologiset hiukkaset ovat varaukseltaan negatiivisia, minkä takia varausten välinen repulsio estää niiden tarttumisen negatiivisesti varautuneiden membraanien pinnalle. [54] Useat tutkimukset tukevat tätä väitettä, vaikka huomiota on tehty pääasiassa laboratorio- olosuhteissa samalla korostaen varauksen aiheuttaman repulsion vaikutuksia. Teollisuuden suodatusolosuhteissa membraanin Zeta- potentiaalin vaikutuksen on arveltu olevan minimaalinen foulaantumistaipumukseen verrattaessa muihin muuttujiin. [40]

3.4 Membraanien vertailu ja vaatimukset

Membraanimateriaalit eroavat toisistaan mekaanisten, kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien avulla. Materiaaliominaisuuksien lisäksi valmistusprosessi ja lisäaineet muokkaavat membraanin morfologiaan ja pintaominaisuuksia. Nämä vaikuttavat myös osaltaan ominaisuuksiin. Membraanien morfologialla, kuten pinnankarheudella, huokoskoolla ja materiaalin symmetrisyydellä on joissakin tapauksissa yhtä suuri vaikutus membraanin ominaisuuksiin, kuin materiaalilla itsessään. [50] Morfologia ei kuitenkaan ole täysin riippuvainen materiaalin ominaisuuksista. Se on suurimmaksi osaksi seurausta valmistusmenetelmästä ja lisäaineista. [55]

Optimaalisesti toimiva suodatusprosessi edellyttää täydellisesti soveltuvaa membraanimateriaalia, jolta edellytetään selektiivisyyttä, läpäisevyyttä ja suodatustehokkuuden säilyttämistä pitkällä aikavälillä. Lisäksi mekaanisista, kemiallisista ja termisistä ominaisuuksista riippuvan käyttöiän on oltava mahdollisimman pitkä. [6] Kaikkien näiden ominaisuuksien huomioiminen membraania valittaessa on erittäin haastavaa, toisinaan lähes mahdotonta. Tämän takia materiaalin valinta on usein kompromissi useiden ominaisuuksien välillä. [13] Painotettavat ominaisuudet riippuvat siitä, vaaditaanko membraanilta erinomaista suodatuskapasiteettia vai pitkää käyttöikää. Tavoiteltaessa mahdollisimman hyvää suodatuskapasiteettia, painotetaan membraanin selektiivisyyttä ja läpäisevyyttä. Pitkää käyttöikää painotettaessa terminen, mekaaninen ja kemiallinen kestävyys ovat pääosassa. [11] Suodatusolosuhteita tarkastelemalla voidaan määrittää kriittisin ominaisuus membraanin eliniän kannalta. Taulukossa 4 on koottu tässä tutkimuksessa tutkittujen membraanien tärkeimpiä ominaisuuksia vertailtavuuden kannalta.

Taulukko 4. Membraanimateriaalien vertailu [6; 10; 11; 13; 39; 51; 56; 57]

Ominaisuus	CA	RC	PS	P
Rakenne	Asymmetrinen	Asymmetrinen	Asymmetrinen	Asymmetrinen
Pintaominaisuus	Hydrofiilinen	Hydrofiilinen	Hydrofobinen	Hydrofobinen/ hydrofiilinen
Mikrorakenne	Amorfinen	Amorfinen	Amorfinen	Amorfinen
Lasisiirtymä (Tg)	69		190	230
pH-alue	1→12	1→11	1→13	1→14
Ylin Käyttölämpötila (°C)	40	55	75–90	75–95

Mekaanisten ominaisuuksien vaatimukset riippuvat käytetyn ultrasuodatinlaitteiston käyttöpainesta. Esimerkiksi tasokalvomoduleissa käyttöpaine on maksimissaan 6 bar:ia. Joissakin kohteissa paine voi nousta jopa 100 bar:iin, mikä vaatii membraanilta erittäin suurta mekaanista lujuutta. [42] Useimmiten mekaaniset ominaisuudet eivät ole rajoittava tekijä uusien membraanien kohdalla. Ominaisuudet voivat heikentyä ulkoisten vaikutusten seurauksena. Esimerkiksi orgaanisten liuosten aiheuttama membraanin tur-

poaminen voi johtaa materiaalin mikrorakenteen muutoksiin ja sitä kautta mekaanisten ominaisuuksien heikkenemiseen. [6] Lisäksi membraanien foulaantumistaipumus vaikuttaa materiaaliivaatimuksiin. Konsentraatiopolarisaation ja foulaantumisen seurauksena membraanin paine-ero (TMP) kasvaa ja läpäisykyky heikkenee. Tämä aiheuttaa membraanin mekaanisen kuormituksen kasvun, voi johtaa rakenteen rikkoutumiseen. [40]

Termiset ominaisuudet ovat usein mekaanisia ominaisuuksia tärkeämpiä. Membraanimateriaalien termiset ominaisuudet rajoittavat joissakin käyttökohteissa tiettyjen materiaalien tai materiaaliyhdistelmien käyttöä. Epäorgaaniset membraanit, kuten keraamit ja sintratut metallit, kestävät erittäin korkeita lämpötiloja pitkiä aikoja. [6] Epäorgaanisten membraanien huokoskoon kontrolloitavuuden, korkean hinnan, painon ja paksuuden takia, ne eivät ole yhtä käytännöllisiä kuin polymeerimembraanit. [4; 13] Polymeerimembraaneilla ylin käyttölämpötila pitkäaikaisessa altistuksessa on rajoittunut noin 90 °C valmistajasta ja materiaalista riippuen. [6] Useimmissa paperi- ja selluteollisuuden kohteissa polymeerimembraanien termiset ominaisuudet ovat riittävät. [56] Maailmanlaajuisesti asennetuista membraaneista noin 80–90 % on orgaanisia, mikä johtuu pääasiassa niiden huomattavasti alhaisemmasta hinnasta. [11]

Taulukosta 4 nähdään polysulfonilla ja polyeetterisulfonilla olevan huomattavasti selluloosapohjaisia membraanimateriaaleja suurempi lasisiirtymälämpötila ja ylin käyttölämpötila. Tämä johtuu niiden rakenteessa esiintyvistä sulfonyyliryhmien (SO_2) ja bentseenirenkaiden välisistä sidoksista. [13] Ero lasisiirtymälämpötilassa johtuu polysulfonin pääketjun polaarittomista isopropylideeniryhmistä. Polaariton luonne lisää ketjun joustavuutta, mutta heikentää hieman termisiä ominaisuuksia verrattaessa polyeetterisulfoniin. [51] Selluloosapohjaisia membraaneja huomattavasti parempi terminen stabiileetti tekee niistä käytännöllisiä kohteissa, joissa membraanilta edellytetään hyvää lämmönkestoa. Termiset ominaisuudet ovatkin selluloosapohjaisten membraanien yksi heikkous. [55] Kuitenkin joidenkin tutkimusten mukaan selluloosapohjaiset membraanit kestävät vaurioitumatta huomattavasti korkeampia lämpötiloja, kuin mitä valmistajat ilmoittavat. Ilmiötä ei voida yleistää kaikille CA- ja RC- membraaneille, mutta joissakin tilanteissa niiden käyttölämpötila on lähellä PS- ja P- membraanien käyttölämpötiloja. [58]

Materiaalien kemiallinen kestävyys on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista membraanien käyttöön kannalta. [56] Konsentraatiopolarisaation ja foulaantumisen vaikutuksilta ei voida täysin välttyä, minkä takia kemiallisten pesuaineiden käyttö on lähes välttämätöntä. [11; 13] Mitä parempi materiaalin kemiallinen kestävyys on, sitä tehokkaampia pesuaineita ja konsentroituneita liuoksia voidaan käyttää. Membraanimateriaalien kemiallinen kestävyys noudattaa lähes samaa kaavaa kuin aikaisemmin käsitelty terminen stabiileetti. Polysulfonilla ja polyeetterisulfonilla kemiallinen kestävyys on selluloosapohjaisia membraanimateriaaleja parempi, johtuen niiden kemiallisesta rakenteesta. [39; 51]

Polysulfonilla ja polyeetterisulfonilla on selluloosa-asettaattia ja regeneroitua selluloosaa parempi kestävyys hapettimia, kuten hypokloriittia kohtaan. Selluloosapohjaisissa membraaneissa vahvat hapettimet aiheuttavat membraanin pinnan hapettumisen ja polymeeriketjujen katkeamisen jo hyvin alhaisessa konsentraatiossa lyhyessä ajassa. [13] Parempi kemiallinen kestävyys mahdollistaa tehokkaampien pesuaineiden ja suurempien pitoisuuksien käyttämisen. Selluloosapohjaisilla membraaneilla tapahtuu hyvin happamissa olosuhteissa polymeerin pääketjun β -glukosidi sidosten katkeamista, joka johtaa rakenteen hajoamiseen. Vastaavasti emäksisissä olosuhteissa tapahtuu polymeeriketjun asetyyliradikaalien lohkeamisia. [13]

Suodatustehokkuuden ja selektiivisyyden kannalta hydrofiilisuus/hydrofobisuus on suurin ero käsiteltyjen materiaalien välillä. Useat tutkimukset osoittavat hydrofiilisten membraanien olevan vähemmän alttiita orgaanisten aineiden, mikro-organismien ja varautuneiden partikkelien aiheuttamalle foulaantumiselle. Ilmiö johtuu heikommista vuorovaikutuksista membraanin pinnan ja foulanttien välillä. [6; 55] Materiaali määritellään hydrofobiseksi jos kontaktikulma ylittää 90°. Kuitenkin membraanien kohdalla hydrofobisuuden raja-arvoksi on määritetty 50°. [12; 52] Taulukossa 5 on esitetty muutamien kaupallisten membraanimateriaalien kontaktikulmat..

Taulukko 5. Membraanimateriaalien kontaktikulmia. [12; 26; 40; 52]

Materiaali	Valmistaja/membraani	Kontaktikulma (°)
Selluloosa-asettaatti	Osmonics	55
	SV10	53,3
	SG15	47
	SN04	46
Regeneroitu selluloosa	Microdyn	54,8
	Millipore	18
	YM3	13,3
	YM10	5
	YM30	27,2
	YM100	18
	Microdyn-Nadir GmbH	9
Polysulfoni	Microdyn	67,6
	Microdyn-Nadir GmbH	51
	PTI Advanced Filtration	43
Polyeetterisulfoni	Sterlitech	100,6
	Orelis	58
	PM10	61,7
	PM30	61,7
	10PESUF	50,7
	HG19	60
	HW19	44,7

Taulukon 5 mukaan selluloosa-asettiin kontaktikulmat vaihtelevat välillä 46–55° Ja regeneroidulla selluloosalla 5–54,8° välillä. Vastaavat arvot polysulfonille ja polyeetterisulfonille ovat 43–67,6° ja 44,7–100,6°. Polysulfoni ja polyeetterisulfoni ovat joissakin tapauksissa hieman hydrofiilisia, mutta keskimäärin hydrofobisia. Selluloosa-asetilla kontaktikulman arvot vaihtelevat hieman hydrofobisen ja hydrofiilisen raja-arvon molemmilla puolilla ja regeneroidulla selluloosalla kontaktikulman arvot ovat keskimäärin huomattavasti pienemmät.

Hydrofiiliset membraanit soveltuvat paremmin sellu- ja paperiteollisuuden prosessivesien suodattamiseen, sillä tyypillisimmät foulantit, kuten selluloosan valmistuksen sivutuotteena syntyvät rasva- ja hartsihapot, ovat luonteeltaan hydrofobisia. [5; 59] Foulanttien hydrofobisesta luonteesta johtuen niiden kiinnittyminen hydrofobisen membraanin pinnalle on todennäköisempää. [59] Tämän takia membraanien materiaalitutkimukset ovat keskittyneet pintaominaisuuksien kehittämiseen. [21] Lisäaineiden ja valmistusmenetelmien avulla on pystytty yhdistämään polyeetterisulfonin erinomaiset ominaisuudet hydrofiiliseen luonteeseen. Tutkimusten mukaan myös PS-membraanien hydrofiilisuutta on lisätty huomattavasti lisäaineiden avulla. mikä on parantanut laboratorioolosuhteissa membraanien virtausta ja suodatustehokkuutta. [60]

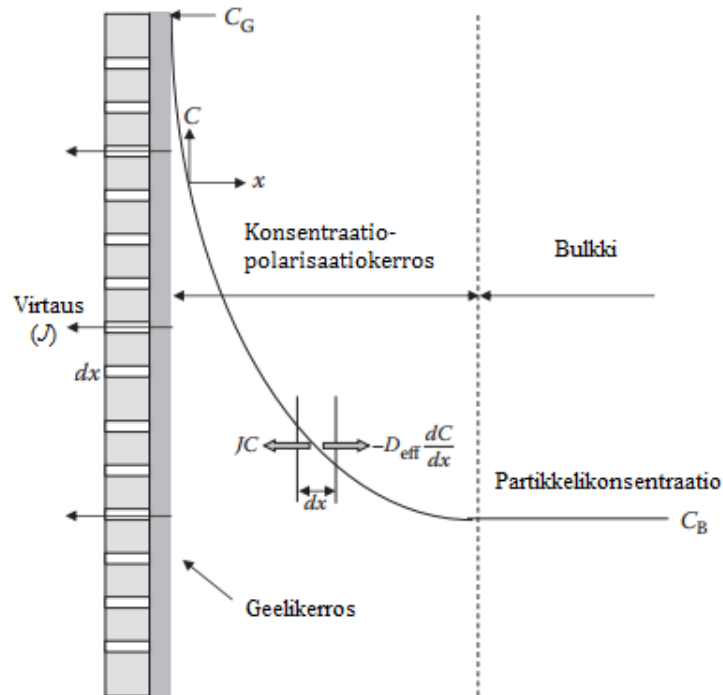
4. ULTRASUODATTAMISEN HAASTEET

Useat fysikaaliset-, kemialliset ja mekaaniset tekijät häiritsevät membraanien toimintaa suodatusprosessin aikana. Konsentraatiopolarisaatio ja foulaantuminen aiheuttavat suodatustehokkuuden ja selektiivisyyden ja heikentymisen. Kemiallisesti ja biologisesti likaantuneet membraanit pyritään elvyttämään pesukemikaalien avulla alkuperäiseen tilaan. Kemikaalit voivat aiheuttaa membraanimateriaalien rakenteessa ja pintaominaisuuksissa muutoksia, jotka entisestään heikentävät suodatustehokkuutta ja lisäävät foulaantumistaipumusta. Optimaalisella pesuaineiden valinnalla varmistetaan membraanin suodatustehokkuus, selektiivisyys ja pitkä käyttöikä.

4.1 Konsentraatiopolarisaatio ja foulaantuminen

Ultrasuodatinteknologiassa membraanien ja nesteen rajapinnan olosuhteet vaikuttavat membraanien suorituskykyyn. Rajapinnassa nesteen läpäisy ja liuenneiden komponenttien konvektio aiheuttavat membraanin pinnalle konsentraatiokeskittymän, konsentraatiogradientin. Ilmiötä kutsutaan konsentraatiopolarisaatioksi. [6; 15; 40] Liuenneiden aineiden konsentraatioprofiili rajapinnassa riippuu membraanin diffusiivisesta aineensiirrosta. Konsentraatio rajapinnassa kasvaa, kunnes konvektiivinen aineensiirto membraanista pois päin on yhtä suuri kuin sitä kohti. Konsentraatiopolarisaatio on sidoksissa membraanin rajapinnan konsentraatioprofiilin kasvuun ilman havaittavia muutoksia membraanin selektiivisyydessä ja läpäisevyydessä. [15]

Liuenneen aineen konsentraatio membraanin pinnalla on noin 20–50 % suurempi kuin muualla liuoksessa konsentraatiopolarisaation takia. Suurmolekyyliset yhdisteet ja kolloidit muodostavat erittäin viskoosisen ja geelimäisen kerroksen, jotka heikentävät virtausta tehokkaasti. Geelikerros ei kiinnity membraanin pintaan tiukasti, minkä takia sen vaikutukset voidaan minimoida esimerkiksi turbulentilla virtauksella tai membraanin pinnalle asennetuilla pyörivillä roottoreilla. [6; 40] Konsentraatioprofiilin tasapainotilassa konvektiivinen aineensiirto kohti membraania on yhtä suuri kuin diffusiivinen aineensiirto membraanista pois päin, kuten kuvassa 21.



Kuva 21. Konsentraatiopolarisaatio [40]

Kuvasta nähtävä konvektiivinen kuljetus (JC) on yhtä suuri kuin yhtälön oikealla puolella oleva partikkelien takaisinkuljetus, joka on vastakkaismerkkinen. Tämän perusteella voidaan kirjoittaa kaava 3.

$$JC = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

Missä J on Veden virtausnopeus (m/s), C partikkelien konsentraatio (mg/L), x etäisyys membraanin pinnasta (m) ja D_{eff} on liuoksen efektiivinen diffuusiokerroin (m^2/s). Kaava 3 voidaan integroida käyttämällä tasapainotilaa rajakerroksessa, jolloin ($x = 0, C = C_G$) ja ($x = \delta, C = C_B$). Tällöin δ on rajakerroksen paksuus metreissä, C_G ja C_B ovat partikkelien konsentraatiot geelikerroksessa ja bulkissa (mg/L). Tällöin saadaan kaava 4.

$$J_{SS} = -\frac{D_{eff}}{\delta} \ln \left(\frac{C_B}{C_G} \right) \quad (4)$$

Kaavan 4 mukaan tasapainotilan virtaus, J_{SS} , on kääntäen verrannollinen rajakerroksen paksuuteen, δ (m), ja suoraan verrannollinen efektiiviseen diffuusiokertoimeen, D_{eff} (m^2/s). Kasvattamalla ristivirtauksen nopeutta membraanin pinnalla, pienenee rajakerroksen paksuus. Lisäksi efektiivisen diffusiivisen virtauksen nopeus kasvaa. Tämä johtuu leikkausvoimien aiheuttamista partikkelien yhteentörmäyksistä. Yhtälöstä nähdään myös, että pienillä partikkeleilla on suurempi tasapainotilan virtausnopeus (J_{SS}) kuin suurilla partikkeleilla. [40]

Kolloidisten partikkeleiden kerääntyessä membraanin pinnalle muuttuvat ne viskoosiksi ja geelimäisiksi. Tällöin konvektio kohti membraania ja diffuusio membraanista pois päin pysähtyvät ja kolloidisten materiaalien konsentroituuminen vähenee. Membraanin pinnalla tapahtuva materiaalin kerääntyminen aiheuttaa foulaantumisen, joka heikentää suodoksen virtaamista membraanin läpi. Ilmiötä kutsutaan geelin muodostukseksi. [61] Membraanin pinnalle muodostunut geelikerros kasvattaa membraanin paine-eroa (TMP) vakiovirtaus- mallissa tai pienentää membraanin läpi kulkevan suodoksen virtausta vakio paine- mallissa. Geelikerroksen paksuus ei pelkästään kasva ajan kuluessa, vaan se myös tiivistyy aiheuttaen vaihteellaisen kasvun suodattamisen resistanssissa. [40]

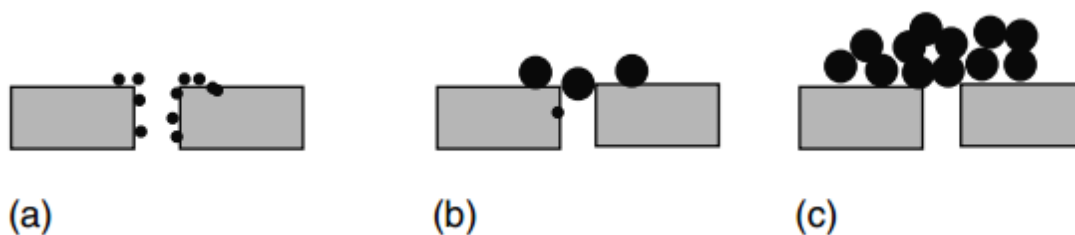
Membraanien foulantit voidaan jakaa epäorgaanisiin, orgaanisiin ja biologisiin foulantteihin. Orgaaninen foulaantuminen johtuu orgaanisten aineiden erottumisesta ja absorboitumisesta membraanin pinnalle. Epäorgaanisessa foulaantumisessa epäorgaaniset aineet muodostavat mineraalisaostuman membraanin pinnalle ja biologisessa foulaantumisessa membraanin pinnalle syntyy biologista kasvustoa. [12] Taulukossa 6 on jaoteltu tyypillisimmät membraanien foulantit.

Taulukko 6. Membraanien foulanttilaadut [12]

Epäorgaaniset foulantit	Orgaaniset foulantit	Biologiset foulantit
Ca^{2+} , jäänös Cl^-	Polyakryylit polymeerit	Bakteerit
Kalsium-alumiini-silikaatit	Proteiinit ja polysakkaridit	Anaerobiset sulfaatin vähentäjät
Mg^{2+} , Ca^{2+} fosfaatit	Humus- ja fulvohappo	Aerobiset heterotrofit
CO_3^{2-} , $SO_4^{2-} \rightarrow CaCO_3$	Karboksylihappo	Sienikasvustot
$CaSO_4$, $MgCO_3$, Piidioksidi	Solunulkoiset polymeeriaineet	Hiivat
Al^{3+}		Levät
Fe^{3+}		

Yleensä foulaantuminen johtuu orgaanisten molekyylien adsorptiosta, pienhiukkasten saostumisesta ja mikrobien adheesiosta. [57] Se on sidoksissa palautumattomiin muutoksiin läpäisevyydessä membraanin pinnalle ja huokosiin kerääntyneiden partikkeleiden takia. Toisin kuin konsentraatiopolarisaatio, foulaantuminen voi aiheuttaa pysyviä muutoksia membraaneissa. [4; 13]

Foulaantuminen voi tapahtua kolmella eri tavalla: partikkelin kasautumisella huokosiin, huokosten tukkeutumisella ja geelinmuodostuksella. [15; 57] Kuvassa 22 on kuvattu foulaantumisen kolme eri mekanismia.



Kuva 22. Foulaantumisen mekanismit: a.) Partikkelien kasautuminen b.) huokosten tukkeutuminen c.) geelinmuodostus [15]

Membraanien foulaantuminen voi olla yhdistelmä eri mekanismeista. Tämä johtuu liuenneiden partikkeleiden erilaisesta kokojakaumasta. Tavallisesti foulaantuminen alkaa liuenneiden partikkeleiden kasautumisella huokosten reunoille sekä huokosten tukkeutumisella. Geeliytymisestä tulee dominoiva mekanismi ensimmäisen geelikerroksen muodostumisen jälkeen. Geelikerroksen läpäisevyys ja kokoonpuristuvuus ovat kolloidisen kerrostuman ominaisuuksien funktio. Kokoonpuristuvilla geelikerroksilla partikkelien väliset vuorovaikutukset voivat muodostaa membraanin pinnalle ohuen virtausta vastustavan kerroksen. Vastaavanlainen ilmiö tapahtuu makromolekyylien ja niukkaliukoisten aineiden kohdalla, sillä konsentraatiopolarisaatio johtaa usein foulaantumiseen. [15]

Adsorptiosta johtuvaa membraanien foulaantumista ilmenee, kun liuenneiden partikkelien ja membraanin välillä on pintaenergiasta ja termodynaamisesta tasapainotilasta johtuvia vuorovaikutuksia. Vuorovaikutukset ovat tyypillisesti heikkoja van der Waalsvoimia, sähköstaattisia vetovoimia tai kemiallista sitoutumista riippuen funktionaalisista ryhmistä. Kerrostuman muodostuminen voi tapahtua spontaanista ja erittäin nopeasti. Tämä on yleinen ongelma makromolekyylien, kuten proteiini ja humushappoa sisältävien nesteiden suodattamisessa. Adsorboituneet partikkelit voivat muuttaa membraanin pintaominaisuuksia, mikä lisää entisestään foulaantumista. Huokosten osittainen tai täydellinen tukkeutuminen tapahtuu suodattamisen alkuvaiheessa, jolloin kolloidit ja partikkelit ovat suorassa kontaktissa huokosten kanssa. Huokosten tukkeutuminen johtaa suurentuneeseen paikalliseen virtaukseen avoimien huokosten kautta. Tällöin suurentunut massansiirto johtaa huokosten sisäisen foulaantumisen lisääntymiseen. [13]

Paperi- ja sellutehtaiden effluentit sisältävät useita yhdisteitä, jotka voivat aiheuttaa biologista likaantumista. Karkeasti nämä voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään partikkelikoon perusteella: suspendoitut kiintoaineet (koko $> 2\mu\text{m}$), kolloidiset aineet ($0,1 - 2\mu\text{m}$) ja liuenneet aineet. Suurin osa paperi- ja sellutehtaiden prosessivesien kiintoaineesta on peräisin puun prosessoinnissa syntyneistä hiilihydraateista, lisäaineista, ligniinistä, orgaanisista hapoista sekä proteiineista ja epäorgaanisista ioneista. Lisäksi vedet sisältävät paperinvalmistuksessa käytettyjä kemikaaleja kuten fiksatiiveja, biosideja, liimoja sekä vaahdonesto- ja dispergointiaineita. Tästä johtuen membraaneille päätyvät prosessivedet sisältävät huomattavan määrän aineita, jotka voivat johtaa membraanien biologiseen

likaantumiseen. [59] Taulukossa 7 on esitetty tyypillisimmät ultrasuodatinyksiköissä esiintyvät foulantit ja niiden mekanismit.

Taulukko 7. *Foulantit ja foulaantumismekanismit [13]*

Foulantti	Foulaantumismekanismi
Suuret suspentoidut partikkelit	Syöttöliuoksessa olevat partikkelit tai muodostuneet aggregaatit voivat muodostaa geelikerroksen tai tukkia membraanin huokokset
Pienet kolloidiset partikkelit	Kolloidiset partikkelit voivat muodostaa tiiviin geelikerroksen tai tukkia huokosten pintaosat
Inertit makromolekyylit	Muodostavat geeli- tai foulanttikerroksen
Adsorptiiviset makromolekyylit	Proteiinit ja humushappo absorboituvat membraanin pintaan ja huokosiin
Pienet molekyylit	Jotkut pienet orgaaniset molekyylit muodostavat vahvoja vuorovaikutuksia joidenkin polymeerimembraanien kanssa. (Esim. Vaahdonestoaineet kiinnittyvät joidenkin membraanien pintaan)
Biologiset aineet	Biologisesti aktiiviset organismit, kuten bakteerit muodostavat biofilmiä membraanien pinnalle
Kationit	Suolojen ja hydroksidien saostuminen. Jotkut kationit, kuten kalsium, voivat muodostaa makromolekyyliä saostumia

Foulantit jaetaan neljään eri kategoriaan: pienhiukkasiin, makromolekyyliin, ioneihin ja biologisiin aineisiin. Pienhiukkasten koko vaihtelee tapauksesta riippuen 1 nm ja 1 µm välillä. Riippuen partikkelien ja huokoskoon suhteesta ne voivat tukkia huokokset osittain, kokonaan tai sisäisesti rajoittaen aktiivista huokoskokoja. Suodatusajasta riippuen huokosten tukkeutuminen voi seurata osittainen geelikerroksen muodostuminen. Kolloidien pintavaraus, karkeus, hydrofobisuus ja stabiilius määrittävät partikkelien väliset vuorovaikutukset ja sitä kautta geelikerroksen ominaisuudet. Makromolekyylien koko vaihtelee muutaman tuhannen ja miljoonan daltonin välillä. Tässä tapauksessa foulaantuminen on riippuvainen molekyylien funktionaalisista ryhmistä, mikä määrittää vuorovaikutukset membraanin pinnan kanssa. Proteiinit ovat kooltaan yleensä useita kymmeniä nanometrejä. Lisäksi molekyyliketjujen monimutkaisesta rakenteesta johtuen niillä on useita erilaisia paikallisia varauksia. Kokonaisvaraus riippuu liuoksen pH:sta ja molekyylikokoon vaikuttaa ionisidosten vahvuus ja molekyylien väliset vuorovaikutukset. Proteiinit kiinnittyvät nopeasti ja tiukasti membraanin pinnalle, minkä takia niiden poistaminen on toisinaan erittäin vaikeaa. [13]

4.1.1 Membraanien foulaantumistaipumus

Morfologia, varaus ja hydrofiilisyys/hydrofobisuus vaikuttavat membraanien pinta- ja sisäosiin kertyvän saostuman ja lian määrään. [10; 21; 40] Tutkimusten mukaan paperi- ja selluteollisuuden käyttämien ultrasuodatinyksiköiden sähköisistä vetovoimista johtuvaa membraarien likaantumista voidaan vähentää käyttämällä ainoastaan lähes varauksettomia membraaneja. Tällöin paperi- ja selluteollisuuden prosessivesien positiivisesti ja negatiivisesti varautuneiden yhdisteiden tarttuminen suodattimen pinnalle on epätodennäköisempää. [50] Sähköisesti varautuneiden membraanien ja dissosioituneiden yhdisteiden välillä vallitseva elektrostaattinen repulsio estää yhdisteitä kiinnittymästä membraanin pinnalle. Tämä vähentää saostumista ja biologista likaantumista. Paperi- ja selluteollisuuden prosessivesissä esiintyvät kationiset yhdisteet, kuten retentioaineet, muodostavat negatiivisesti varautuneiden membraanien kanssa elektrostaattisia vetovoimia. Tämän seurauksena negatiivisesti varautuneet membraanit likaantuvat varauksettomia membraaneja todennäköisemmin. [5]

Suurin osa paperi- ja selluteollisuuden suodatettavien jäte- ja prosessivesien partikkeleista, kuten pienimoolimassaiset rasva- ja hartsihapot, ovat luonteeltaan hydrofobisia. [21] Adsorptiosta johtuen niiden tarttuminen hydrofobisten membraanien pintaan on todennäköisempää kuin hydrofiilisten. [5; 62] Useat tutkimukset osoittavat hydrofobisten membraanien adsorptioon perustuvan likaantumisen olevan huomattavasti voimakkaampaa kuin hydrofiilisten membraanien. [62-64] Hydrofiilisyys ei yksinään takaa membraanien vähäisempää taipumusta biologiseen likaantumiseen. Joissakin tapauksissa hydrofobisemman membraanin suodatuskyky ja läpäisevyys on vastaavaa hydrofiilistä membraania parempi. Tämä johtuu membraanin pintarakenteesta, huokosten koosta ja sähköisestä varauksesta. [26] Vaikka hydrofobiset membraanit foulaantuvat keskimäärin enemmän, ovat ne useissa sovelluskohteissa suositumpia kemiallisen kestävyys- ja lämmönkeston takia. [62]

Biologiseen likaantumiseen keskittyneiden tutkimusten mukaan myös membraanien suodatusasteella (NMWCO = nominal molecular weight cut-off) vaikuttaa foulaantumiseen. Tutkimusten mukaan membraanit, joiden suodatusaste on yli 100 kg/mol, ovat herkempiä tukkeentumiselle kuin suodatusasteeltaan pienemmät membraanit. [5; 9] Biologista likaantumista on havaittu tapauksissa, joissa effluenttiin liuenneiden molekyylien koko on pienempi kuin membraanien NMWCO. [63] Suodatusvesien mukana kulkeutuvien partikkelien on helpompi kulkeutua membraanien avoimien huokosten sisälle.

Konsentraatiopolarisaation ja foulaantumisen mekanismien ymmärtäminen ja niiden huomioiminen ultrasuodatinyksiköiden ja niiden membraanien suunnittelussa on elintärkeää. Vaikka foulaantumisen vaikutuksia ei pystytä poistamaan täysin, voidaan vaikutukset minimoida oikeanlaisella suodatinrakenteella ja membraaneilla. Tästä syystä

kemiallinen puhdistaminen on edelleenkin tehokkain menetelmä membraanien käyttöön pidentämiseksi ja toimivuuden parantamiseksi.

4.2 Membraanien kemiallinen puhdistaminen

Konsentraatiopolarisaation ja foulaantumisen takia membraanit täytyy puhdistaa orgaanisesta, epäorgaanisesta ja biologisesta saostumasta määrätysin väliajoin. Menettely palauttaa membraanin suodatustehokkuuden ja pidentää käyttöikää. [11] Huolimatta membraanimateriaaleihin kohdistuneista lukuisista tutkimuksista, membraanien puhdistamisen mekanismit ovat edelleen huonosti ymmärrettyjä. Valtaosa tutkimuksista on keskittynyt membraanien foulaantumisen ja sen ehkäisyyn, mikä on jättänyt puhdistamisen huomattavasti heikommalle huomiolle. Kemialliseen puhdistukseen liittyvät tutkimukset ovat pääasiassa keskittyneet kvalitatiivisiin mittauksiin sekä satunnaisiin tutkimuksiin membraanien läpäisykyvyn palauttamiseksi kemikaalien avulla. [65] Foulaantuneiden membraanien puhdistamiseen on olemassa useita tapoja, mutta pääsääntöisesti ne jaetaan fysikaalisiin ja kemiallisiin menetelmiin. Fysikaalinen puhdistus perustuu hydrodynamiikkaan, turbulenssiin tai lämpötilaan, joiden avulla likapartikkelit poistetaan mekaanisesti membraanista. Yleisimmät fysikaaliset pesumenetelmät ovat huuhtelu, vastahuuhtelu, pesupallot ja paineilma. Useimmissa tapauksissa fysikaaliset menetelmät eivät ole yksinään riittävän tehokkaita, minkä takia kemialliset menetelmät ovat edelleen käytettympiä.

Membraanien kemiallinen puhdistaminen määritellään prosessiksi, jossa membraanin pinnalle ja huokosiin kiinnittynyt materiaali poistetaan kemiallisesti pesuaineiden avulla. Puhdistamisen tuloksena membraanin tulisi olla fysikaalisesti, kemiallisesti ja biologisesti puhdas. Tarkoituksena on saavuttaa jälleen alkuperäinen selektiivisyys ja suodatuskapasiteetti. [13] Membraanien puhdistaminen tulee suorittaa seuraavia kriteereitä noudattaen:

1. Palauttaa alkuperäinen virtauskapasiteetti ilman membraanin pintarakenteen muuttumista
2. Estää membraanin foulaantuminen uudelleen pitämällä foulantit dispersiona liuoksessa
3. Pesuaineiden tulee olla yhteensopivia membraanien ja suodatusjärjestelmän muiden osien kanssa
4. Pesuaineiden tulee olla yhteensopivia veden kanssa
5. Pesuaineella on oltava riittävä puskurointikyky ja stabiliteetti
6. Pesutapahtuman tulee edistää kosketuspintojen desinfioitumista
7. Pesuaineen tulee olla kustannustehokas. [13]

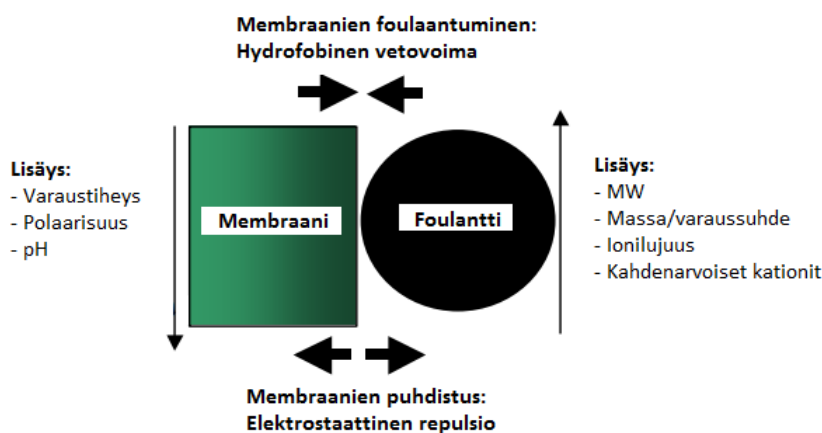
Membraanien kemiallinen puhdistus voidaan suorittaa kahdella eri tavalla, joko kiinteänä osana prosessia tai irrallaan prosessista. Kiinteänä osana prosessia tehtävässä puhdistuksessa (CIP) membraanit ovat paikoillaan suodatinyksikössä. Suodosliuos korvataan

pesuliuksella, jonka annetaan vaikuttaa järjestelmässä noin 30–60 min. Erillisenä osana tehtävässä pesussa membraani irrotetaan suodatinyksiköstä ja pestään erillisessä järjestelmässä. [13]

Membraanien kemiallinen puhdistaminen on monivaiheinen prosessi, joka on riippuvainen käyttökohteesta, membraanimateriaalista, pesuaineista, vaikutusajasta, lämpötilasta ja pesuvälistä. [65; 66] Kuitenkin huolimatta eri sovelluskohteista, kemiallinen puhdistaminen mekanismi voidaan pääsääntöisesti jakaa kuuteen eri vaiheeseen:

1. Kemiallisen pesuaineen komponenttien bulkkireaktiot ajettaessa pesuliuos järjestelmään
2. Pesuaine ajetaan järjestelmästä suodatinyksikköön membraanien pinnalle
3. Pesuaine kulkeutuu foulanttikerroksen läpi membraanin pinnalle
4. Kemialliset reaktiot liuottavat ja irrottavat likapartikkelit membraanin pinnalta ja huokosista
5. Suspendoituneita kiintoaineita sisältävä pesuliuos ajetaan rajapinnalle
6. Likapartikkeleita sisältävä pesuliuos pumpataan pois järjestelmästä membraanien retentaattipuolelta. [65]

Liian pieni konsentraatio on yleisin syy kemiallisen puhdistuksen epäonnistumiselle (vaihe 2). Tällöin aineensiirto pois päin membraanin pinnasta ei ole riittävän tehokasta. Liian laimean liuoksen vuorovaikutukset membraanin pinnan partikkelien kanssa eivät ole riittävän voimakkaita partikkelien välisten vetovoimien rikkomiseen. [65] Konsentraation lisäksi tulee ymmärtää fysikaaliset ja kemialliset vuorovaikutukset membraanien ja foulanttien välillä, kemikaalien ja foulanttien välillä, kemikaalien ja membraanien välillä, sekä foulanttien välillä. Kemiallisten pesuaineiden tehokkuus perustuu niiden kykyyn vaikuttaa elektrostaattisen repulsion ja hydrofobisen adheesion tasapainoon. [47] Kuvassa 23 on esitetty yksinkertaistettu mekanismi foulaantumisen ja kemiallisen pesun välillä.



Kuva 23. Havainnekuva foulaantumisen ja puhdistamisen mekanismista. Muokattu kohteesta [47]

Kuvasta nähdään hydrofobisen vetovoiman ja elektrostaattisen repulsion välisen tasapainon määrittävän membraanin tilan. Moolimassan, massa/varaus- suhteen, ionisidosten ja moniarvoisten kationien konsentraation kasvaessa, hydrofobinen vetovoima kasvaa. Tämä lisää membraanin foulaantumistaipumusta. Vastaavasti liuenneiden aineiden varaustiheyden ja polaarisuuden, sekä pH:n kasvaessa, elektrostaattinen repulsio lisääntyy. Tällöin adheesio membraanien ja pintaan kiinnittyneiden partikkelien välillä vähenee ja puhdistusteho paranee. [47] Menetelmä ottaa huomioon myös muut mahdolliset puhdistukseen vaikuttavat vuorovaikutukset, kuten vetysidokset ja dipolaariset momentit. Elektrostaattiseen tasapainotilaan perustuvan mallin mukaan kemiallisten pesuaineiden avulla vähennetään membraanien ja foulanttien välisiä vetovoimia fysikaalisen aineensiirron onnistumiseksi. Tämän perusteella pesuaineen valinta riippuu foulanttien luonteesta, kuten partikkelien orgaanisuudesta tai epäorgaanisuudesta, pH:sta ja varaus-tilasta. [65]

4.3 Kemiallinen vanheneminen

Foulanttien irreversiibelistä adsorptiosta johtuva suodatustehon heikentyminen on edelleen ultrasuodatusteknologian suurin haaste. [11; 67] Se aiheuttaa lisäkustannuksia membraanien puhdistuksessa ja desinfioinnissa, lisää suodatinjärjestelmien alasarjoa- kaa, sekä johtaa membraanien kemialliseen vanhenemiseen. Lisäksi se johtaa membraanien eliniän lyhenemiseen johtuen kemiallisen puhdistuksen olosuhteista ja lisääntyneestä tarpeesta. [21] Tämän takia on erittäin tärkeätä arvioida pesukemikaalien ja membraanien välisiä vuorovaikutuksia. Menettelyllä voidaan varmistaa pesukemikaalien soveltuvuus membraanimateriaaleille ja välttyä tai minimoida kemiallinen vanheneminen.

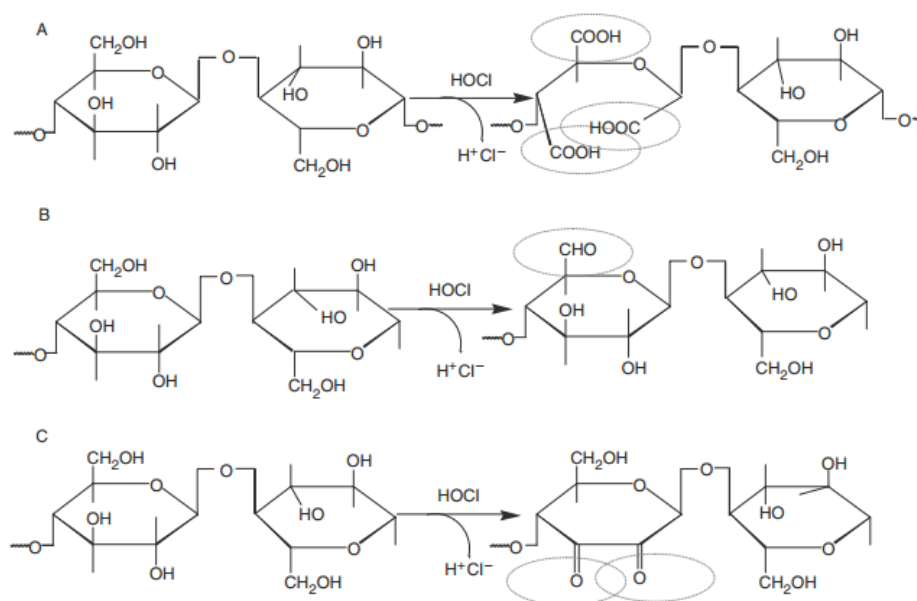
Kemiallisella vanhenemisella tarkoitetaan membraanin ominaisuuksissa ja rakenteessa tapahtuvia muutoksia, jotka vaikuttavat sen elinikään, suodatustehokkuuteen, läpäisevyyteen, selektiivisyyteen ja foulaantumistaipumukseen. [11; 67; 68] Kemiallinen vanheneminen nopeus ja mekanismi riippuvat käytetystä kemikaalista, konsentraatiosta, lämpötilasta ja altistusajasta. [11; 68; 69] Membraanien puhdistaminen on tasapainoilua puhdistuksen tehokkuuden ja kemiallisen altistuksen välillä. Konsentraation, liuotusajan ja lämpötilan kasvattaminen parantavat puhdistustulosta, mutta toisaalta nopeuttavat membraanien kemiallista vanhenemista. Tämän takia pesuainetta valittaessa tulee kiinnittää huomiota useisiin eri tekijöihin, kuten puhdistusaikaan, tehokkuuteen, kemikaalien hintaan ja erityisesti membraanien vanhenemiseen. [69]

4.3.1 Hapettavat pesuaineet

Hapettavat pesuaineet, erityisesti natriumhypokloriitti ovat selvästi tutkituin kemikaaliryhmä niiden erinomaisen puhdistuskyvyn takia. [69] Useiden tutkimusten mukaan hapettavat pesuaineet ovat yksi haitallisimmista kemikaaleista membraanien eliniän kan-

nalta. Tämä johtuu niiden aiheuttamista muutoksista membraanimateriaalin kemiallisessa rakenteesta ja sitä kautta suodatustehokkuudessa, sekä mekaanisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa. [11; 69] Niiden aiheuttamat vauriot riippuvat polymeerimateriaalista, konsentraatiosta ja altistusajasta. [11; 13] Liian suuren klooripitoisuuden ja altistusajan on todettu aiheuttavan membraanimateriaaleissa muutoksia morfologiassa ja topografiassa. [13] Tämä ilmenee membraanien huokosten koon suurentumisena [69], korroosiona ja halkeiluna [70], sekä pintaominaisuuksien, kuten hydrofiilisuuden, pinnankarkeuden ja varauksen muutoksina. [13; 68] Lisäksi hapettavat kemikaalit heikentävät membraanien mekaanisia ominaisuuksia. Ilmiön on suoraan verrannollinen altistusaikaan..

Kemiallinen vanheneminen on pääasiassa riippuvaista membraanissa käytettävistä polymeerimateriaaleista. CA- membraanit ovat erittäin epästabiileja natriumhypokloriitilla tehtyjen altistusten jälkeen. Tutkimuksissa natriumhypokloriitin on todettu aiheuttavan selluloosa-asetatimembraanien pintakerroksen hajoamisen. Tämä johtaa selektiivisyyden heikkenemiseen ja läpäisevyyden kasvuun huokoskoon suurenemisen takia. [71] Kemiallisten analyysien perusteella vanhenemisen seurauksena selluloosa-asetatipohjaisissa membraaneissa on havaittu uusien funktionaalisten ryhmien (karboksyyli, aldehydi ja ketoni) muodostumista kuvan 24 mukaan. [13; 72]

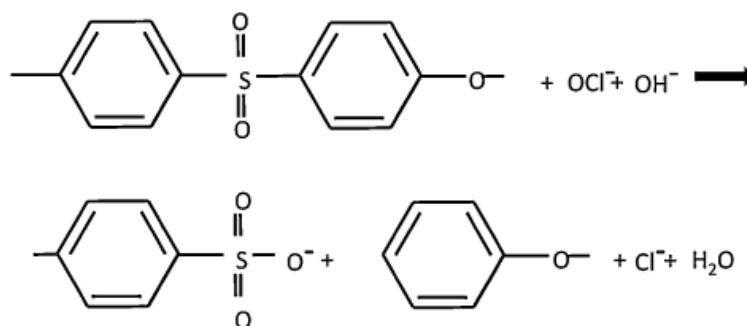


Kuva 24. Selluloosan kloorauksessa syntyneet karbonyyliryhmät: (a.) karboksyyli $COOH$, (b.) Aldehydi, $-CHO$, (c.) ketoni, $C=O$ [72]

Funktionaalisten ryhmien syntyminen heikentää suodatuskkyä ja mekaanisia ominaisuuksia. [72] Tutkimusten mukaan CA- membraanien mekaaniset ominaisuudet heikenevät huomattavasti natriumhypokloriittialtistuksen seurauksena. Erityisesti murtolujuus ja kimmomoduuli vähenevät huomattavasti. [72] Uusien funktionaalisten ryhmien muodostuminen vaikuttaa myös membraanin hydrofiilisuuteen ja varaukseen. Tämä muokkaa suodatettavan liuoksen ja membraanien välisiä vuorovaikutuksia. [50] CA-

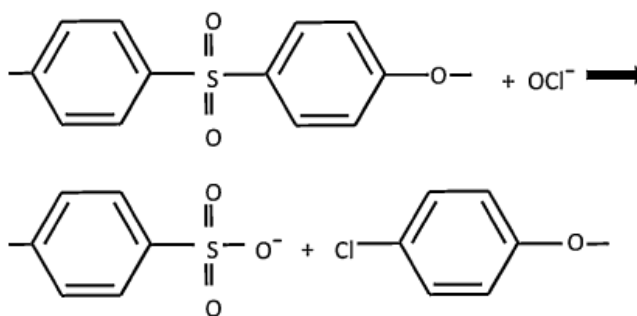
membraanit kestävät pitkäaikaisessa altistuksessa vain 1 ppm klooripitoista liuosta. [13] Lyhytaikaisessa altistuksessa liuoksen klooripitoisuus voi olla noin 50 ppm. [11] CA-membraaneilla on huomattavasti heikompi stabiilitetti hapettavia pesuaineita kohtaan kuin P- ja PS- membraaneilla. [71]

Polysulfonilla ja polyeetterisulfonilla hapettavien kemikaalien kesto on hieman suurempi. Ne kestävät lyhytaikaisessa altistuksessa maksimissaan 200 ppm pitoista klooriliuosta. [13] Suuremmat pitoisuudet ja altistusajat aiheuttavat rakenteen hajoamisen. Polyeetterisulfonilla ja polysulfonilla on tutkimusten mukaan todettu useita vanhenemismekanismeja. [11] Muutokset tapahtuvat yleensä polymeerin sulfonyyliryhmissä. [13; 68] Polyeetterisulfonimembraaneissa sulfonyyliryhmien ($-SO_2$) on havaittu muuttuvan sulfonaatiksi ($-SO_3^-$) natriumhypokloriittialtistuksen seurauksena kuvan 25 mekanismin mukaan. [68]



Kuva 25. Polyeetterisulfonin polymeeriketjujen hajoamismekanismit [13; 68; 73]

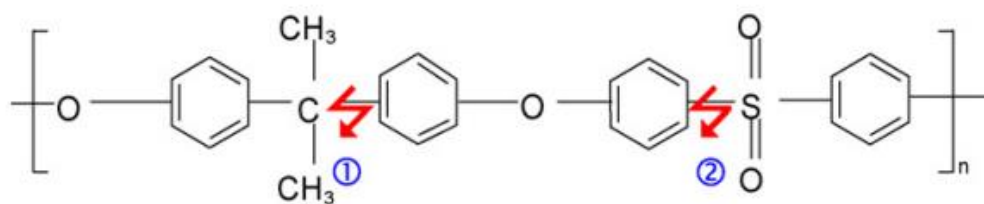
Natriumhypokloriitti aiheuttaa välivaiheen kautta tapahtuvan sulfonyyli Ph-S-sidoksen osittaisen hajoamisen. Aluksi fenyylisulfonaatti ($PhSO_2$) hajoaa muodostaen $PhSO_2^-$:n, jonka seurauksena muodostuu ($PhSO_3^-$). [68] Kuitenkaan tämä reaktiomekanismi ei selitä altistuksen jälkeisissä tutkimuksissa havaittavaa klooria (Cl). Myöhemmin julkaisuissa tutkimuksissa todettiin polyeetterisulfonin hajoamistuotteiden eroavan lopputuotteiden ja hajoamismekanismien osalta kuvan 26 mukaan. [11]



Kuva 26. Polyeetterisulfonin hajoamismekanismi [13; 70]

Polyeetterisulfonin polymeerin pääketju hajoantuu kahteen osaan, joista toinen ryhmä terminoituu sulfonaattiryhmällä ja toinen fenyylikloridiryhmällä. [70] Ikääntymismekanismin voimakkuus on riippuvainen natriumhypokloriittiliuoksen pH:sta. Tämä johtuu hajoamistuotteina syntyvien ClO^- ja $HClO$ suhteesta, joista $HClO$:n tiedetään olevan reaktiivisempi. [13; 70] Tämä tehostaa hydroksyyli-radikaalien (HO^\bullet) muodostumista, jotka ovat vastuussa sulfonyyliryhmien hajoamisesta. [13] Ilmiö selittää myös polyeetterisulfonin pinnalle natriumhypokloriittialtistuksessa muodostuvien suurentuneiden huokosten ja reikien syntymekanismin. [70] Lisäksi fenyyli-sulfonaatin muodostuminen lisää membraanin elektronegatiivisuutta, mikä nopeuttaa membraanin foulaantumista pesutapahtuman jälkeen. Sulfonyyliryhmien lisäksi kemiallinen hajoaminen voi joissakin tapauksissa tapahtua polymeerin eetterisidoksissa. Eetterisidosten hajoaminen ja uusien funktionaalisten ryhmien muodostuminen johtaa membraanin pintaominaisuuksien, kuten varauksen ja hydrofiliisuuden muuttumiseen. [68]

Vastaavasti polysulfonilla on havaittu useita eri hajoamismekanismeja, jotka riippuvat vallitsevista olosuhteista. [70] Polysulfonimembraaneilla polymeeriketjujen hajoaminen havaitaan moolimassan pienentymisenä ja mekaanisten ominaisuuksien heikkenemisenä [68; 70; 73]. Ristisilloittunut polymeeriverkko mahdollistaa materiaalin elastinen muodonmuutoksen kuormituksen alaisena. Pesuaineliuoksen ja polymeerin välillä tapahtuvat kemialliset vuorovaikutukset johtavat ketjujen hajoamiseen, mikä aiheuttaa membraanin haurasmurtuman. [73] Jo hyvin vähäinen polymeeriketjujen katkeaminen vaikuttaa huomattavasti membraanien mekaanisiin ominaisuuksiin. Tutkimusten mukaan membraanin murtovenymä vähenee 80 %, jos kaikista polymeeriketjuista 2,8 % hajoaa osittain. [74] Polysulfonilla natriumhypokloriitin aiheuttama kemiallinen vanheneminen tapahtuu pääketjun sulfoni- ja isopropylideenisilloissa (kuva 27). [73; 74]



Kuva 27. Polysulfonin polymeeriketjujen hajoaminen [74]

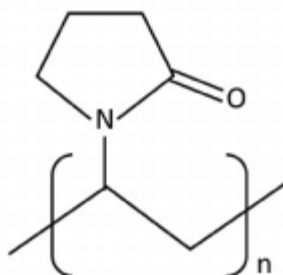
Polysulfonien kemiallinen hajoaminen voidaan jakaa kahteen eri mekanismiin, joista fenyyli-sulfonaatin muodostuminen on tunnetumpi. Sulfonaattiryhmän muodostumisen tiedetään olevan selvä merkki polysulfonissa tapahtuvasta polymeeriketjujen katkeamisesta. Kuvassa 28 on esitetty sulfonaattiryhmän muodostuminen polysulfonilla.



Kuva 28. Polysulfonin hajoaminen [73]

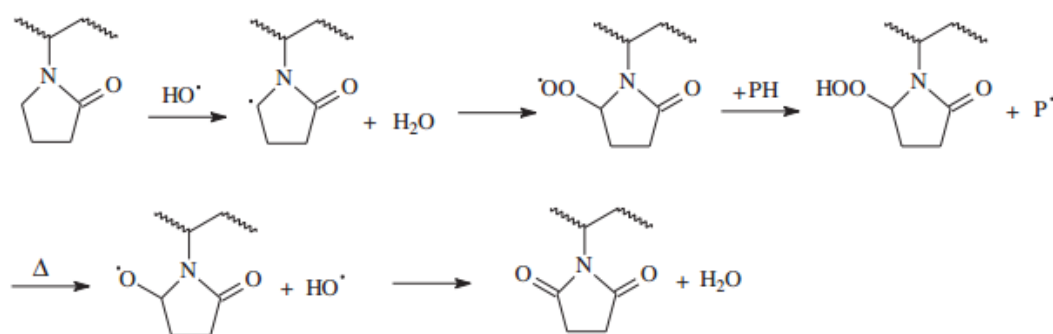
Myöhemmin tutkimukset ovat osoittaneet liuoksen pH:n vaikuttavan kemialliseen vanhenemiseen ja hajoamistuotteisiin aivan kuten polyeetterisulfonilla. [11] Polysulfoni hajoaa hapettumisen seurauksena kahteen osaan, jolloin toinen ryhmä terminoituu sulfonihapporyhmällä ja toinen fenyylikloridi/klooribentseeni-ryhmällä. [11; 68; 73] Myös polysulfonilla hydroksyyliiradikaalien on todettu aiheuttavan polymeeriketjujen hajoamista ja isopropylideeni-ryhmien hapettumista alkyyliryhmäksi. [13; 74] Kemiallinen vanheneminen on huomattavasti voimakkaampaa pH:n ollessa välillä 8-10 kuin 5-7 välillä, johtuen suuremmasta ClO^- pitoisuudesta. [74] Mekaanisten ominaisuuksien heikkenemisen lisäksi polysulfonista valmistetuilla membraaneilla klooripitoisten pesuaineiden on todettu kasvattavan membraanin läpäisevyyden yli alkuperäisen arvon. Tämä johtuu kemiallisesta reaktiosta membraanimateriaalin ja kemikaalin välillä, joka aiheuttaa huokoskoon suurenemiseen ja selektiivisyyden heikkenemiseen. [75]

Membraaneissa käytettyjen lisäaineiden osuus on myös huomioitava kemiallisessa hajoamisessa. Lisäaineet ovat kiinteä osa membraanien kemiallista rakennetta, minkä takia niissä tapahtuvat kemialliset muutokset muokkaavat membraanien ominaisuuksia. Polyvinyylipyrrolidoni (PVP) on yksi käytetyimmistä lisäaineista membraanien hydrofiilisyyden lisäämiseksi ja suodatustehokkuuden parantamiseksi (kuva 29). [73]



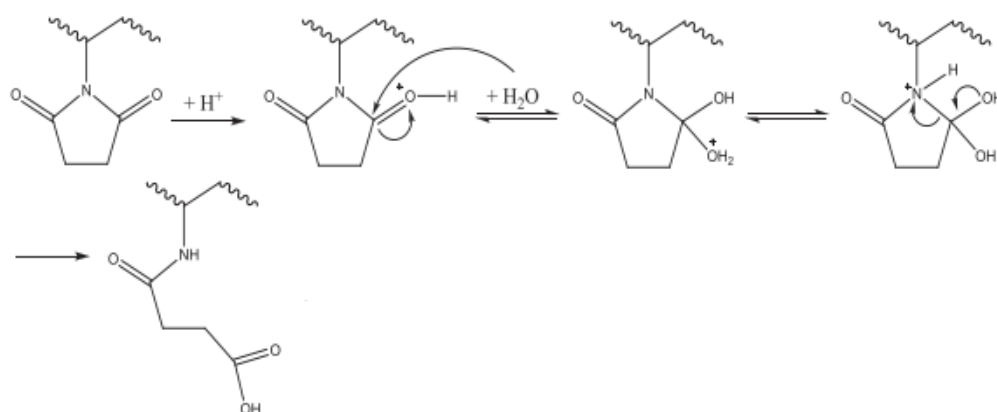
Kuva 29. Polyvinyylipyrrolidonin molekyyli rakenne [76]

[13] Natriumhypokloriitin reaktioiden seurauksena muodostuneet hydroksyyliiradikaalit aiheuttavat polyvinyylipyrrolidonin polymeeriketjujen hajoamisen. [13; 73] PVP:n hajoamismekanismi on riippuvainen hydroksyyliiradikaalien vaikutuspaikasta. Hydroksyyliiradikaalien reagoidessa typen α -position sekundaarisen hiiliatomin kanssa, muodostuu lopputuotteena syklinen suksiini-imidi (2,5-dioksopyrrolodiini) [77] kuvan 30 mukaan.



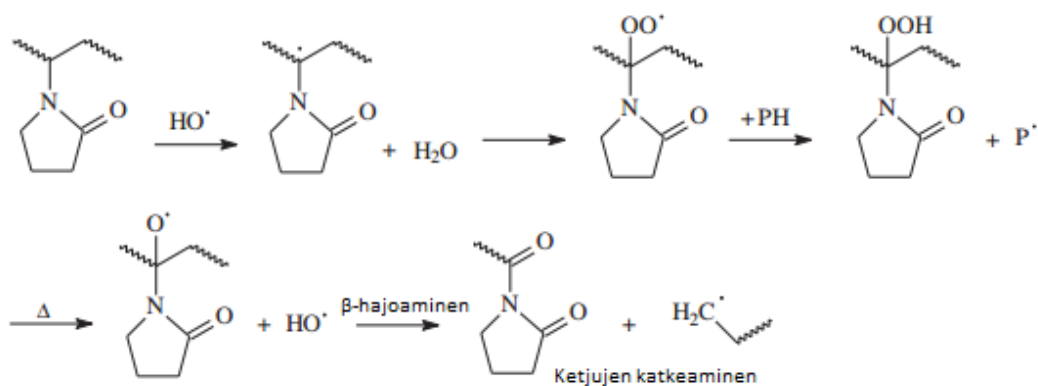
Kuva 30. Suksiini-imidin muodostuminen. Muokattu kohteesta [77]

Suksiini-imidi voi reagoida hydrolyysin ja renkaanaukeamisen kautta edelleen muodostaen karboksyylihappoa ja karboksylaatti-ioneja (kuva 31). [77]



Kuva 31. Karboksyylihapon ja karboksyyli-ionien muodostumisen mekanismi. Muokattu kohteesta [77]

Polyvinyylipyrrolidonin polymeeriketjujen hajoamisreaktio johtuu hydroksyyli-radikaalien ja typen tertiääriseen hiileen välisistä vuorovaikutuksista. Reaktion seurauksena muodostuu imidejä kuvan 32 mukaan. [77]



Kuva 32. Radikaalihapettumisen mekanismi. Muokattu kohteesta [77]

Tutkimusten mukaan PVP:n polymeeriketjujen hajoamista on havaittu esimerkiksi polysulfoni/PVP- [73; 75], selluloosa-asetatti/PVP- [13] ja polyeetterisulfoni/PVP- membraaneissa [76]. Myös PVP:n radikaalihakettuminen on voimakkainta pH:n ollessa noin 8, jolloin $HClO$:n ja HCl^- :n pitoisuus on suurimmillaan. Radikaalihakettumisen aiheuttaa PVP:n polymeeriketjujen katkeamisen ja hajoamisen, sekä irtoamisen polymeermatriisista. Ilmiö havaitaan selektiivisyyden heikentymisenä ja materiaalin haurastumisenä. [76] PVP:n polymeeriketjujen hajoaminen vähentää membraanin huokosten turpoamista suodatustapahtuman aikana. Tämä johtaa huokoskoon suurentumiseen ja sitä kautta selektiivisyyden heikentymiseen. [75] Tehokkuudestaan huolimatta natriumhypokloriitin on todettu olevan haitallisin kemikaali membraanien eliniän kannalta. Tämä tekee siitä yhden eniten tutkituista kemikaaleista membraanien kemiallisen vanhenemisen kannalta. [11; 69]

4.3.2 Alkaaliset ja happamat pesuaineet

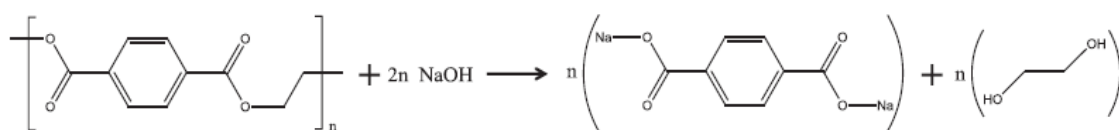
Alkaalisten ja happamien pesuaineiden aiheuttamaa kemiallista vanhenemista on tutkittu huomattavasti vähemmän kuin hapettavien pesuaineiden. Niiden avulla saavutetaan usein hyvä puhdistustulos, sekä välttään hapettavia pesuaineita suuremmalla todennäköisyydellä kemialliselta vanhenemiselta. [11; 13; 67] Alkaaliset pesuaineet voivat joissakin tapauksissa muuttaa membraanien pintavarausta ja pinnan hydrofiilisuuutta. [50] Tämä voi aiheuttaa muutoksia membraanin suodatuskyvyssä, sekä lisätä taipumusta uudelleen foulaantumiseen. Alkaalisista pesuaineista natriumhydroksidi (NaOH) on yksi tutkituimmista kemikaaleista membraanien kemiallisen vanhenemisen kannalta. [11] Alkaalisten pesuaineiden on todettu aiheuttavan CA- membraaneissa asetyyliradikaalien lohkeamista. [13] Vastaavasti hyvin happamissa olosuhteissa selluloosa-asetatin polymeerin pääketjun β -glukosididisidokset voivat hajota. CA- ja RC- membraanien kemiallisesta vanhenemisesta alkaalisissa ja happamissa olosuhteissa on olemassa erittäin vähän tutkimuksia. Useimmat tutkimukset ovat painottuneet niiden pintaominaisuuksien, suodatustehokkuuden ja foulaantumisen tutkimukseen.

Polysulfonilla ja polyeetterisulfonilla on huomattavasti selluloosa-asetattia ja regeneroitua selluloosaa parempi kemiallinen kestävyys hyvin alkaalisissa ja happamissa olosuhteissa. [13] Tutkimusten mukaan polyeetterisulfonista valmistettujen membraanien on todettu kestävän happamia (HCl) ja emäksisiä (NaOH) olosuhteita jopa 150 päivää muuttumattomina. Vastaavasti membraanien on todettu kestävän jopa neljän kuukauden altistus typpihapolla muuttumattomana. [78] Todennäköisemmin alkaalisten ja happamien olosuhteiden aiheuttamat muutokset tapahtuvat P- ja PS- membraanien pinnankarheudessa. Normaalisti ei havaita muutoksia membraanin fysiokemiallisissa ominaisuuksissa, jolloin suodatusominaisuudet pysyvät muuttumattomina. [67] Vaikka natriumhydroksidin ei ole todettu aiheuttavan kemiallista vanhenemista P- ja PS- membraanien rakenteessa, natriumhydroksidin ja etyleenidiamiinitetraetikkahapon (EDTA)

seoksen on havaittu aiheuttavan muutoksia rakenteessa pitkäaikaisessa altistuksessa. [78]

Sitruunahapon tiedetään toimivan tehokkaasti membraaneihin kertynyttä epäorgaanista saostumaa vastaan, minkä lisäksi se estää tehokkaasti biofilmin uudelleen muodostumista. Tutkimusten mukaan sitruunahapolla ei ole todettu olevan vaikutusta polysulfonista valmistettujen membraanien pintakemiaan ja morfologiaan, kuten hydrofiilisyyteen. [79] Tästä huolimatta sitruunahapon todettiin joissakin tapauksissa vaikuttavan polysulfonimembraanien huokoskokoon ja huokoisuuteen.

Vaikka useat esimerkit osoittavat P- ja PS- membraanien erinomaisen kemiallisen kestävyys, tulee jokainen yksittäistapaus tutkia erikseen. Pesukemikaalit sisältävät yleensä useita komponentteja, joiden vaikutuksia on vaikea arvioida ilman tutkimuksia. Lisäksi eroavuudet membraanien kemiallisessa kestävyudessa voivat riippua myös taustamateriaalista. PP/PE- sekoituksesta valmistettu taustakerros kestää hyvin sekä alkaalisia, että happamia olosuhteita. PET:n on todettu kestävän hyvin happamia olosuhteita, mutta sen on todettu joissakin tilanteissa hajoavan alkaalisissa olosuhteissa hydrolyysin seurauksena. [67] Hyvin alkaalisissa olosuhteissa altistuminen natriumhydroksidille voi aiheuttaa PET:n hajoamisen kuvan 33 mukaan.



Kuva 33. Polyeteenitereftalaatin hajoamisreaktio [67]

Polyeteenitereftalaatin tiedetään hajoavan hydrolyysin kautta monomeereikseen, tereftaalihapoksi ja etyleeniglykoliksi, reaktiossa natriumhydroksidin kanssa. [80] Ilmiö havaitaan membraanin läpäisevyyden ja moolimassajakauman selkeänä kasvuna, sekä muutoksina IR- spektrissä. Ilmiötä ei voida yleistää kaikille membraaneille, mutta se osoittaa tukikerroksen materiaalin osuuden kemiallisessa vanhenemisessa.

5. TEOLLISUUDEN PROSESSIPESUAINEET

Prosessipesuaineilla tarkoitetaan kemikaaleja, joiden avulla pystytään tehokkaasti poistamaan membraanin pinnalle ja huokosiin kerääntynyttä epäorgaanista, orgaanista ja biologista saostumaa. [11] Membraanien puhdistamiseen ja suodatustehokkuuden palauttamiseen on olemassa pesuaineita useasta eri kategoriasta, joiden käyttö vaihtelee kohteen ja tarpeen mukaan. Ultrasuodattimien membraanien puhdistamiseen käytettävät pesuaineet voidaan jakaa viiteen eri kategoriaan taulukon 8 mukaan.

Taulukko 8. Membraanien pesukemikaalien kategoriat [11; 47; 65; 81]

Kategoria	Funktio	Tyypillinen kemikaali
Emäkset	Hydrolyysi, liuotus	Natriumhydroksidi (NaOH)
Hapettimet	Hapetus, desinfiointi	Natriumhypokloriitti (NaOCl), Vetyperoksidi (H ₂ O ₂), peretikkahappo (C ₂ H ₄ O ₃)
Hapot	Liuotus	Vetykloridi (HCl), Sitruunahappo (C ₆ H ₈ O ₇), typpihappo (HNO ₃), fosforihappo (H ₃ PO ₄)
Kelaatinmuodostajat	Kelatointi	Sitruunahappo, EDTA
Pinta-aktiivit	Emulgointi, hajotus, pinnan puhdistus	Pinta-aktiivit, detergentit
Entsyymit	Kolloidinen liukeneminen, peptisaatio	Lipaasit, proteaasit ja amylaasit

Pesuaineet puhdistavat membraanin liuottamalla, syrjäyttämällä tai kemiallisesti muokkaamalla membraaniin tarttuneita foulantteja. [13] Kaupalliset pesuaineet ovat yleensä useiden aineiden seoksia, jotta on voitu yhdistää useiden eri tehoaineiden vaikutukset yhteen pesuaineeseen. Oikean pesuaineen ja annosmäärän valinta on erittäin tärkeää membraanien toimintakyvyn ja suodatustehokkuuden palauttamiseksi, sekä prosessin seisokkiajan lyhentämiseksi. [21] Pesutehokkuus ei ole kuitenkaan ainoa huomioitava asia pesuaineen valinnassa. Lisäksi on syytä kiinnittää huomiota myös muihin muuttujiin:

- Pesuaineiden yhteensopivuus membraanin ja suodatusjärjestelmien muiden osien kanssa (tiivisteet, saumat, välikappaleet, yms.)
- Yhteensopivuus käsiteltävien suodosten kanssa
- Pesukemikaalien ympäristökuormitus
- Pesuaineen stabiilitetti
- Vaahtoaminen, huuhdeltavuus
- Kustannukset [11]

Useiden muuttujien huomioiminen pesuaineen valinnassa on usein haastavaa. Membraanimateriaalin kemiallinen kestävyys on aina ensisijainen prioriteetti pesuainetta valittaessa. Tämän takia puhdistusteholtaan tehokkaimpien pesuaineiden valinta ei ole aina mahdollista. [50]

5.1 Emäspesuaineet

Emäspesuaineiden eli alkaalisten pesuaineita toiminta perustuu hydrolyysiin ja liuottamiseen. [47] Niitä käytetään poistamaan membraaneista orgaanisia aineita, proteiineja ja mikrobeja, sekä edesauttavat humusaineen irtoamista. [47; 57] Alkaalisen pesun aikana liuoksen pH voi olla jopa 13, jolloin heikoimmistakin fenoliryhmistä 50 % hajoaa. Tämän seurauksen orgaanisten molekyylien negatiivisten varausten määrä kasvaa ja liukoisuus lisääntyy. [47] Fenoliryhmät sijaitsevat usein orgaanisen aineksen hydrofiilisessä osassa, jotka kiinnittyvät tiukasti membraanin pintaan. Hydrofilisoinnin seurauksena membraanin rajapinnan ja foulanttien väliset sidokset heikkenevät, mikä parantaa pesuaineen aineensiirtoa kohti membraanin pintaa. [13; 47] Natriumhydroksidi (NaOH) ja kaliumhydroksidi (KOH) ovat käytetyimmät alkaaliset pesuaineet membraanien puhdistamisessa. Näistä NaOH on tutkituin puhdistustehokkuuden ja kinetiikan osalta. [11]

Natriumhydroksidin kemiallinen puhdistusteho perustuu orgaanisen aineksen liuottamiseen kemiallisten vuorovaikutuksen seurauksena. [11] Hydroksyyli-ryhmä liuottaa heikosti happamia orgaanisia aineita, jotka sisältävät funktionaalisia karboksyyli- ja fenoliryhmiä. Lisäksi NaOH edesauttaa polysakkaridien ja proteiinien nopeaa pilkkoutumista monosakkarideiksi ja amideiksi. [65] Natriumhydroksidin puskurikapasiteetin takia pesuliuoksen pH:n on oltava vähintään 11–12, jotta liuenneiden happamien komponenttien neutraloituminen ja rasvojen saippuoiminen olisi täydellistä. [13] Natriumhydroksidiin verrattaessa heikot emäkset kuten natriumkarbonaatti (Na_2CO_3), natriummetasiliikaatti (Na_2SiO_3) ja polyfosfaatit ovat vähemmän alkaalisia. Niitä käytetään osana emäksisiä pesuliuoksia partikkelien irtoamisen tehostamiseksi. Erityisesti polyfosfaatteja käytetään osana voimakkaasti pinta-aktiivisia pesuaineita tehostamaan kelatointikapasiteettia. [13]

5.2 Happopesuaineet

Happamia pesuaineita käytetään liuottamaan epäorgaanisia aineita ja saostumia, kuten saostuneita suoloja ja mineraaleja membraanien pinnasta sekä huokosista. [11; 47; 57] Suolahappo (HCl), sitruunahappo ($C_6H_8O_7$), typpihappo (HNO_3), rikkihappo (H_2SO_4) ja fosforihappo (H_3PO_4) ovat käytetyimpiä. Hapot jaetaan vetyionien tuotantoreaktion eli protolyysiin mukaan heikkoihin ja vahvoihin happoihin. Typpihappo, suolahappo ja rikkihappo ovat vahvoja happoja, joilla protolyysi on täydellinen. Sitruunahappo ja fosforihappo kuuluvat heikkoihin happoihin epätäydellisen protolyysin takia. [13]

Mineraalihapot, kuten vetykloridi ja rikkihappo liuottavat membraanista mineraalisäostumia. Lisäksi ne hapettavat myös orgaanisia aineita muodostamalla liukenevia aromaattisia aldehydejä ja happoja luonnollisten orgaanisten aineiden (NOM) funktionaalisten ryhmien kanssa. Mineraalihappojen edullisen hinnan takia niitä käytetään juomaveden membraanisäodattimien pesuissa, mitkä kuluttavat paljon pesukemikaaleja. [65] Rikkihappo ja suolahappo liuottavat erittäin hyvin epäorgaanisia aineita. Niiden korrodoiva vaikutus kuitenkin rajoittaa käyttöä tietyissä kohteissa. Vetykloridin ja rikkihapon tapaan, myös typpihappo (HNO_3) liuottaa tehokkaasti epäorgaanisten suolojen ja metallioksidien säostumia membraaneista. Lisäksi biologisten foulanttien liukeneminen tehostuu nitraation vaikutuksesta. [13]

Rikkihappoa ja suolahappoa puskurointikyvyltään heikompi Fosforihappo (H_3PO_4) on yksi parhaista vaihtoehtoista membraanien puhdistamisen ja kemiallisen vanhenemisen kannalta. [57] Sillä on kelatoiva vaikutus, mikä tehostaa epäorgaanisten säostumien liukenemistä. Toisaalta se liuottaa huonosti rikkiä ja kolloidisia silikaatteja. Heikomasta puskurointikyvystä johtuen liian korkeasta pH:sta aiheutuva membraanien kemiallinen vanheneminen on epätodennäköisempää kuin vahvoilla hapoilla. [65] Sitruunahapolla on fosforihapon tapaan heikko puskurointikyky. Sen pinta-aktiivi- ja kelatointiominaisuudet tekevät siitä yhden käytetyimmistä ultrasäodattimien pesuaineista. Sitruunahappo poistaa mineraaleja membraanin pinnalta, mikä heikentää entsyymien muodostumista. Tämä vähentää biofilmin uudelleen muodostumista. [65] Lisäksi sitruunahappo eluoitaa rautaa tehokkaasti kompleksinmuodostuskykynsä takia. [82] Sitruunahappo ja fosforihappo eivät ole korrodoivia ja ovat helposti huuhdeltavissa pesusyklien jälkeen, toisin kuin useimmat mineraalihapot. [11]

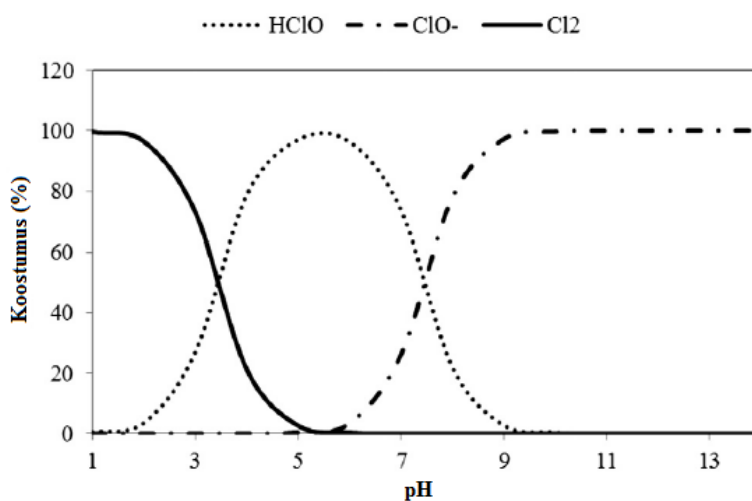
Kemiallisiin vuorovaikutuksiin pohjautuvan tiedon mukaan vahvat mineraalihapot liuottavat epäorgaanisia säostumia paremmin kuin orgaaniset hapot. Orgaaniset hapot kuten sitruunahappo, ovat puolestaan tehokkaita metallo-orgaanisten yhdisteiden liuottamisessa. [11; 65] Heikkojen happojen käyttäminen useimmissa kohteissa on membraanien käyttöänsä kannalta turvallisempaa, mikä johtuu niiden heikommasta puskurointikyvystä. Vahvan hapon puskurointikyvyn takia pesuliuoksen pH voi laskea liikaa. Tämä voi aiheuttaa membraanimateriaalien kemiallista vanhenemista, selektiivisyyden heikkene- mistä ja käyttöänsä lyhentymistä. [13]

5.3 Hapettimet (hapettavat pesuaineet)

Hapettavat pesuaineet ovat erittäin tehokkaita puhdistusaineita. Niiden pääasiallinen tehtävä on desinfiointi ja patogeenisten mikro-organismien eliminointi. Hapettimen tulee eliminoida tehokkaasti useita eri mikro-organismeja sekä toimia tehokkaasti myös matalissa konsentraatioissa. Lisäksi sen on oltava mahdollisimman vähän haitallinen käyttäjälle. [11] Natriumhypokloriitti ($NaOCl$), vetyperoksidi (H_2O_2) ja peretikkahappo (CH_3COOOH) ovat käytetyimmät hapettimet membraanien puhdistuksessa. [13; 65]

Hapettimia käytetään erityisesti poistamaan biofilmiä membraanien pinnasta ja estämään sen uudelleen muodostusta. Lisäksi niitä käytetään suodatusjärjestelmien desinfioimiseen mikro-organismien haitallisten vaikutusten ehkäisemiseksi. [13] Hapettuminen hajottaa luonnollisten orgaanisten aineiden funktionaaliset ryhmät, karboksyyleiksi, ketoneiksi ja aldehydeiksi. Tämä tekee niistä alttiimpia hydrolyysille alkaalisissa olosuhteissa. [65] Syntyneet funktionaaliset ryhmät sisältävät enemmän happiatomeja, mikä tekee niiden lähtöyhdisteistä hydrofiilisempia. Lisääntynyt hydrofiilisuus heikentää foulanttien ja membraanien välistä adheesiota, mikä helpottaa mekaanista puhdistamista. [47]

Natriumhypokloriitti on käytetyin ja yksi eniten tutkituimmista hapettimista/desinfointiaineista membraanien puhdistamisessa. [11; 13; 65] Se liuottaa erittäin tehokkaasti erityisesti membraaneihin kertynyttä biofilmiä ja orgaanisia foulantteja. [83] Natriumhypokloriitti liukenee veteen nopeasti muodostaen hypokloorihapoketta ($HOCl$), joka dissosioituu pH:sta riippuen. [13] Halogenoitujen yhdisteiden ja erityisesti klooriyhdisteiden määrä riippuu liuoksen pH:sta. Kokonaiskloori sisältää sekä klooria (Cl_2), hypokloorihapoketta ($HOCl$), että hypokloriitti-ioneita (Cl^-). [11] Niiden pitoisuudet riippuvat pH:sta kuvan 34 mukaan.



Kuva 34. Kloorattujen yhdisteiden esiintyvyys. Muokattu kohteesta [11]

Kuvasta nähdään $HOCl$:n aiheuttaman radikaalihapettumisen tapahtuvan välillä $2 < pH < 7,5$ ja OCl^- :stä riippuvan hapettumisen pH:n ollessa yli 7,5. [69] Hypokloorihapoke ($HOCl$) on erittäin tehokas mikrobeja vastaan, kun pH on neutraalin alapuolella. [13] Tämän perusteella voidaan natriumhypokloriitin pesutehon olevan korkeimmillaan järjestelmän tai pesuliuoksen pH:n ollessa hieman happaman puolella.

Vetyperoksidi (H_2O_2) ja peretikkahappo ($CH_3COCOOH$) ovat voimakkaita hapettimia. Ne ovat kemiallisesti yhteensopivia lähes kaikkien membraanimateriaalien kanssa. [13] Tämän takia niitä käytetään toisinaan korvaamaan natriumhypokloriitti membraanien puhdistamisessa. [65] Peretikkahappo hajoaa myrkyttömäksi etikkahapoksi, toisin kuin

myrkyllisiä hajoamisyhdisteitä vapauttava natriumhypokloriitti. Myrkyttömyyden takia sitä käytetään biologisissa sovelluksissa, kuten dialyysilaitteiden membraaneissa. [13] Tutkimusten mukaan vetyperoksidin ja peretikkahapon pesuteho riippuu konsentraatiosta ja foulanttien olomuodosta. Ne tehoavat kohtalaisesti fermentoitunutta glutamiinihappoa ja sellu- ja pariteollisuuden effluenteja, kuten mustalipeää vastaan. [21; 84] Toisaalta vetyperoksidilla liuottaa natriumhypokloriittia ja natriumhydroksidia huommin orgaanisia foulantteja. Tämä johtuu heikommista hapettumisreaktioista aromaattisten humusaineiden kanssa. [65; 82] Lisäksi varauksettomien hapettimien kyky liuottaa epäorgaanisia saostumia on huomattavasti happoja ja emäksiä heikompi. [82]

Huolimatta hapettavien pesuaineiden, erityisesti natriumhypokloriitin, erinomaisesti pesutehosta orgaanisia saostumia vastaan, useat haittavaikutukset vähentävät niiden käyttöä. [11] Lisäksi sen hajoamisen seurauksena syntyvät klooratut yhdisteet ovat terveydelle ja ympäristölle erittäin haitallisia. [65] Vetyperoksidin ja peretikkahapon käyttöä rajoittaa heikko puskurointikyky sekä turvallisuusongelmat. Kemiallisen luonteensa takia ne luokitellaan räjähdysvaarallisiksi aineiksi. [13] Tämä aiheuttaa ylimääräisiä turvallisuustoimenpiteitä kemikaalien säilönnässä ja käsittelyssä.

5.4 Pinta-aktiiviset pesuaineet

Pinta-aktiivit ovat amfipaattisia aineita, jotka vähentävät kahden nesteen tai nesteen ja kiinteän aineen rajapintojen pintajännitystä. [13] Ne toimivat dispergointiaineina, emulgointiaineina, vahvoina pinta-aktiiveina, kostutusaineina ja biosideina. [13] Yleensä niitä käytetään osana emäksisiä pesuaineliuoksia pinnan kostuvuuden parantamiseksi, materiaalin liuotuksen edistämiseksi ja saostuman muodostumisen estämiseksi muuttamalla membraanin pintavarausta. [11; 13] Foulaantuneiden membraanien pinnan kostuvuus parantuu pinta-aktiivien heikosta pintajännityksen ansiosta. Se tehostaa pesuaineliuoksen ja foulanttien välistä kontaktia, mikä vähentää adheesiovoimia niiden välillä. [11] Pinta-aktiiveja käytetään kohteissa, joissa membraanin pinnalle tarttuneet foulantit koostuvat suurimmaksi osaksi proteiineista. Proteiinifoulantit sijaitsevat ainoastaan membraanien pinnalla molekyylien suuren koon takia, mikä estää niitä tunkeutumasta syvälle membraanien huokosiin. Pinta-aktiivien diffuusiointi pintakerrokseen mahdollistaa proteiinimolekyylien hajottamisen ja liuottamisen. [85]

Pinta-aktiivien funktionaaliset ominaisuudet perustuvat niiden amfipaattisiin ominaisuuksiin. Toisin sanoen molekyylit sisältävät sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia ryhmiä. Jos pinta-aktiivien konsentraatio on suurempi kuin kriittinen misellikonsentraatio, niiden molekyylit muodostavat misellejä vesiliuoksessa. Miselleillä on hydrofiilinen ulkokuori ja hydrofobinen sisäosa, minkä ansiosta ne voivat adsorboitua erilaisille pinnoille. [13] Pesutapahtuma alkaa pinta-aktiivien konsentraation ylittäessä kriittisen misellikonsentraation. Muodostuneet hydrofiiliset misellit kulkeutuvat membraanin pinnalle, jossa ne hajoavat osittain. Muodostuneet pinta-aktiivien monomeerit tarttuvat membraanin pinnalla oleviin proteiineihin ja irrottavat ne. Monomeerit tarttuvat mem-

braanin pintaan ja tekevät siitä hydrofiilisemmän. Tämä lisää misellien adsorboitumista membraanin pinnalle. [85]

Pinta-aktiivit voidaan jakaa neljään eri kategoriaan, anionisiin, kationisiin, varauksettomiin ja kahtaisionisiin. Näistä anioniset ja ionittomat ovat käytetyimpiä membraanien puhdistamisessa. [13] Kationisilla pinta-aktiiveilla, kuten heksadekyylitrimetyyliammoniumbromidilla ($C_{19}H_{42}BrN$), on positiivinen varaus. Ne koostuvat joko amino- tai kvaternäärisistä ammonium-ioneista. Niitä käytetään osana happamia pesuliuoksia, sillä ne eivät liukene alkaalisiin liuoksiin. [13] Kationiset pinta-aktiivit eivät adsorboidu negatiivisesti varautuneiden membraanien pintaan, mikä haittaa membraanin normaalia toimintaa lähes neutraaleissa olosuhteissa. [13]

Anionisilla pinta-aktiiveilla on veteen hajotessaan negatiivinen pintavarauus. Tyypillisiä esimerkkejä ovat karboksyylihapon suolat, alkyylisulfaattit kuten natriumdodekyylisulfaatti (SDS), alkyylisulfonaatit ja fosfaatit. Ei-ioniaktiivisilla sulfaateilla, kuten polysorbaatilla (esim. Tween 20) on pitkät hydrofiiliset polymeeriketjut. Ne koostuvat alkoholiin, alkyylifenyylien ja polypropeenioksien ketjuista. Ionittomat sulfaattit ovat stabiileja sekä happamissa, että alkaalisissa olosuhteissa. Tämän takia niitä käytetään usein osana orgaanisille foulanteille tarkoitettuja pesuaineliuoksia. Ei-ioniaktiivisilla pesuaineet ovat anionisia pinta-aktiiveja tehottomampia ja niillä on kationisten pinta-aktiivien tapaan taipumusta tarttua negatiivisesti varautuneiden membraanien pintaan. [13]

Pinta-aktiivien adsorboituminen membraanien pintaan voi vaikuttaa membraanin suodatus tehokkuuteen. Niiden taipumus muuttaa membraanien pintaominaisuuksia voi johtaa membraanien uudelleen foulaantumiseen pesutapahtuman jälkeen. Erityisesti rasvahapon estereitä, silikonista ja polyoleja sisältävillä suodoksilla ilmiö on mahdollinen. [13] Membraanien uudelleen foulaantumista voidaan vähentää kontrolloimalla pesutapahtuman kestoa, suoritustapaa ja liuoksen konsentraatiota. Useimpien pesuaineiden kohdalla mahdollisimman tehokas pesuaineen kierrätys, suuri konsentraatio ja altistus aika parantavat pesutulosta. Pinta-aktiivien kohdalla vaikutukset ovat yleensä päinvastaiset. Pinta-aktiiveja sisältävän pesuliuoksen kierrätys membraanien läpi johtaa lähes välittömästi huokosten tukkeutumiseen. Liuotuspesulla vältetään misellien kulkeutumiselta huokosten sisälle ja huokosten tukkeutumiselta. Lisäksi liuotusaika tulee pitää mahdollisimman lyhyenä ja konsentraatio optimoida. Tällöin vältetään misellikerroksen muodostumiselta membraanin pinnalle sekä suodatus tehon heikentymiseltä uudelleen foulaantumisen takia. [85]

5.5 Entsyymit

Entsyymit ovat spesifisiin kohteisiin suunniteltuja selektiivisiä katalyyttejä, jotka liuottavat orgaanisia saostumia membraanien pinnalta. [11; 13] Teollisuuden pesuaineina käytetyt entsyymit kuuluvat lähes poikkeuksetta hydrolaaseihin. [11] Ne katalysoivat orgaanisten aineiden hajoamista vedessä hydrolyysireaktion avulla. Hydrolaasit hajotta-

vat orgaanisten makromolekyylien eri blokkien välisiä sidoksia: proteiinien peptidisidoksia (proteaasit), polysakkaridien alfa- tai beta- sidoksia (amylaasit) ja rasvojen triglyseridien esterisidoksia (lipaasit). [11; 13; 81] Entsyymit pilkkovat membraanien foulanttipartikkelit irreversiibelillä tavalla, mikä erottaa ne muista vahvasti pinta-aktiivisista pesuaineista toimintamalliltaan. Pinta-aktiivit toimivat foulanttien ja membraanien rajapinnassa liottamalla ne takaisin vesiliuokseen. Entsyymit pilkkovat partikkelien polymeeriketjuja ja liuottavat hajoamistuotteet. [11]

Ympäristötietoisuuden lisääntyminen ja entsyymien hintatason alentuminen on viime vuosien aikana lisännyt entsyymipesuaineiden käyttöä membraanien puhdistamisessa. [11; 81] Entsyymit liuottavat alkaalisia ja happamia pesuaineita paremmin proteiineista ja bakteereista koostuvaa biofilmiä. Tämä johtuu niiden paremmasta hydrolyyttisestä tehosta. [11; 13] Erinomaisen pesutehon lisäksi entsyymit ovat biohajoavia, vähentää vedenpuhdistamoille kulkeutuvan neutralointia vaativan effluentin määrää. [11] Entsyymit itsessään eivät tiedettävästi aiheuta kemiallista vanhenemista suurimmalla osalla membraaneista. Lisäksi pH ja lämpötila ovat pesutapahtuman aikana maltilliset. [13] Hintatasoltaan entsyymit ovat muita pesuaineita hieman kalliimpia. Toisaalta niiden käyttö pidentää membraanien elinikää, mikä tasaa operointikustannuksia verrattaessa useimpiin muihin pesuaineisiin. [11] Lisäksi nopea reaktiomekanismi ja huuhtelun tarpeen vähentyminen tasaavat kustannuksia entisestään. [13]

Useiden etujen lisäksi entsyymien käytöllä on myös muutamia rajoituksia ja haittoja. Jokaiselle entsyymillä on määritetty tarkat raja-arvot lämpötilan ja pH:n suhteen, joissa niiden aktiivisuus ja tehokkuus ovat parhaimmillaan. [11] Liian korkea lämpötila ja pH johtavat entsyymien denaturoimiseen. Lisäksi entsyymien tehokkuus rajoittuu aktiivisten aineiden perusteella hyvin spesifisesti vain tiettyihin orgaanisiin aineisiin. [11; 13] Pesutapahtuman jälkeen entsyymi pitää inaktivoida lämpöshokin, korkean pH:n tai hapestavan aineen, kuten natriumhypokloriitin avulla. [11] Tämä voi joissakin tilanteissa olla ongelma membraanin kemiallisen ja termisen kestävyyskannalta.

5.6 Kelaatinmuodostajat

Kelaatinmuodostus on fysikaalis- kemiallinen prosessi, jossa kompleksin muodostajat reagoivat moniarvoisten metalli-ionien, kuten kalsiumin ja dispersiivisten mineraalien kanssa. Reaktion seurauksena muodostuu vahvoja komplekseja eli kelaatteja. [11; 13; 65] Reaktion aikana moniarvoisten ionien (esim. metallit, kalsium ja magnesium) saostumisen tasopaino muuttuu kelaation seurauksena, mikä estää niiden saostumisen membraanin pinnalle. [11]

Etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA) on yksi eniten käytetyistä ja tutkituista kelaatinmuodostajista. [11; 13] EDTA toimii tehokkaasti ristikilloitettua kalsiumionista ja humushaposta koostuvaa foulanttikerrosta vastaan reagoimalla kalsiumin Ca^{2+} -ionin kanssa ligandin-vaihtoreaktion kautta. [13] Sitä käytetään osana emäspesuaineita paran-

tamaan kemikaalin tehokkuutta ja estämään biofilmin uudelleenmuodostusta. [86] Kaldenarvoisten kationien poistaminen EDTA:n avulla voi myös joissakin tapauksissa helpottaa orgaanisten aineiden huuhtoutumista membraanin pinnalta. [47] EDTA:n tehokkuus on riippuvainen pesuliuoksen pH:sta, sillä pH vaikuttaa deprotonoimattomien karboksyyliyhdyntien määrään. [13] EDTA:ta sisältävien pesuaineiden käyttöä rajoittaa niiden haitallisuus ympäristölle.

6. ANALYYSIMENETELMÄT

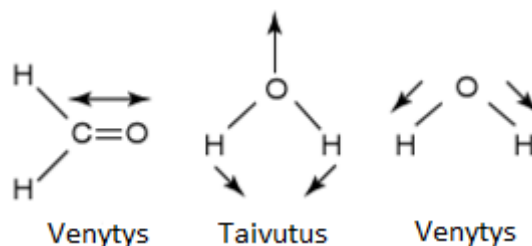
Tämän tutkimustyön tarkoituksena oli tutkia eri membraanimateriaalien kemiallista kestävyyttä Oy Banmark Ab:n valmistamilla happo- ja emäspesuaineilla. Laboratoriossa suoritettujen altistusten avulla pyrittiin simuloimaan mahdollisimman tarkasti membraaneihin kohdistuvaa pesuaineiden aiheuttamaa kemiallista altistusta ja arvioimaan valikoitujen pesuaineiden soveltuvuutta ultrasuodatinlaitteistojen membraanien ympärivuotiseen puhdistamiseen. Seuraavissa kappaleissa esiteltävät analyysi- ja testausmenetelmät valittiin osaksi tutkimusta niiden informatiivisuuden, sekä aiempien tutkimusten osoittaman hyödyllisyyden takia. Menetelmien avulla membraaneissa tapahtuvan kemiallisen vanhenemisen kvalitatiivisten ja kvantitatiivisten muutosten todentaminen ja yksilöiminen on tarkkaa ja yksinkertaista. Analyysimenetelmät voidaan jakaa kahteen osaan funktionaalisuutensa perusteella. Tutkimuksen pääpaino oli tutkia pesuaineiden vaikutuksia membraanien fysikaalisiin- ja kemiallisiin ominaisuuksiin polymeeriketjujen hajoamisen ja funktionaalisten ryhmien muutosten kautta. Tutkimusten tarkoituksena oli analysoida ja varmistaa membraanien pysyvän muuttumattomuus niiden elinkaaren aikana. Tämän lisäksi analyysimenetelmien avulla tutkittiin kemikaalien aiheuttamia muutoksia membraanien pintaominaisuuksissa, joiden tiedetään olevan erittäin suuressa osassa membraanien suodatustehokkuuden ja selektiivisyyden kannalta. Seuraavissa kappaleissa on esitelty tarkemmin analyysi- ja tutkimusmenetelmät.

6.1 FTIR

IR spektroskopia (infrared spectroscopy) on kvalitatiivinen tutkimusmenetelmä, joka perustuu elektromagneettisen säteilyn ja molekyylien vuorovaikutuksiin. [87] IR-spektroskopia on yksi tärkeimmistä ja käyteimmistä analyysimenetelmistä, koska sen avulla on mahdollista tutkia lähes mitä tahansa materiaalia missä tahansa olomuodossa. [88] Menetelmän avulla voidaan tutkia nesteitä, liuoksia, jauheita, filmejä, kuituja, kaasuja ja kiinteitä pintoja. Tämä tekee siitä erittäin tehokkaan kvalitatiivisen ja kvantitatiivisen tutkimusmenetelmän, joka soveltuu orgaanisten ja epäorgaanisten näytteiden analysoimiseen. [87; 88] Erittäin monipuolisten analysointimahdollisuuksien lisäksi menetelmä on erittäin nopea, tarkka, näytekappaletta vaurioittamaton, suhteellisen yksinkertainen, eikä edellytä erityisten näytekappaleiden valmistamista. [87]

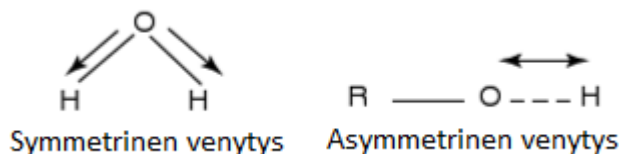
IR-spektroskopia on analyysimenetelmä, joka perustuu atomien ja molekyylien värähtelyihin. [88] Infrapunasäteilyn aallonpituusalueella tapahtuva elektromagneettisen säteilyn aiheuttama molekylaarinen absorptio muuttaa elektronien alimpien energiatasojen värähtely- ja rotaatioenergioita. Analyysi perustuu IR-säteilyn kvantittuneeseen luontee-

seen, jolloin tietyt molekyylien funktionaaliset ryhmät absorboivat infrapunasäteilyä tietyillä aallonpituuksilla. [87] Absorboituneiden energioiden perusteella muodostuu infrapunaspektri, jonka säteilypiikit kuvaavat tutkittavan näytteen molekyylien värähtelyn taajuutta ja voimakkuutta. [87; 88] Absorboidakseen infrapunasäteilyä molekyylien sidoksilla täytyy olla dipolimomentteja, kuten esimerkiksi CH_2 molekyylillä. Molekyylien värähtelymuodot voivat olla joko venytysvärähtelyä, jolloin sidoksen pituus muuttuu tai taivutusvärähtelyä, jolloin sidoksen kulma muuttuu. Nämä on esitetty kuten kuvassa 35.



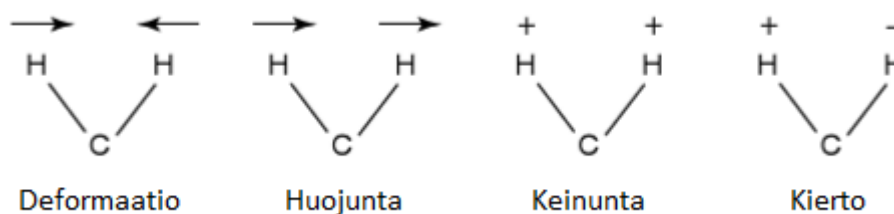
Kuva 35. Venytys- ja taivutusvärähtelyt. Muokattu kohteesta [88]

Venytysvärähtelyt voivat olla tasossa tapahtuvia symmetrisiä venytyksiä tai tasosta ulospäin tapahtuvia asymmetrisiä venytyksiä kuten kuvasta 36 nähdään.



Kuva 36. Symmetrinen ja asymmetrinen venytysvärähtely. Muokattu kohteesta [88]

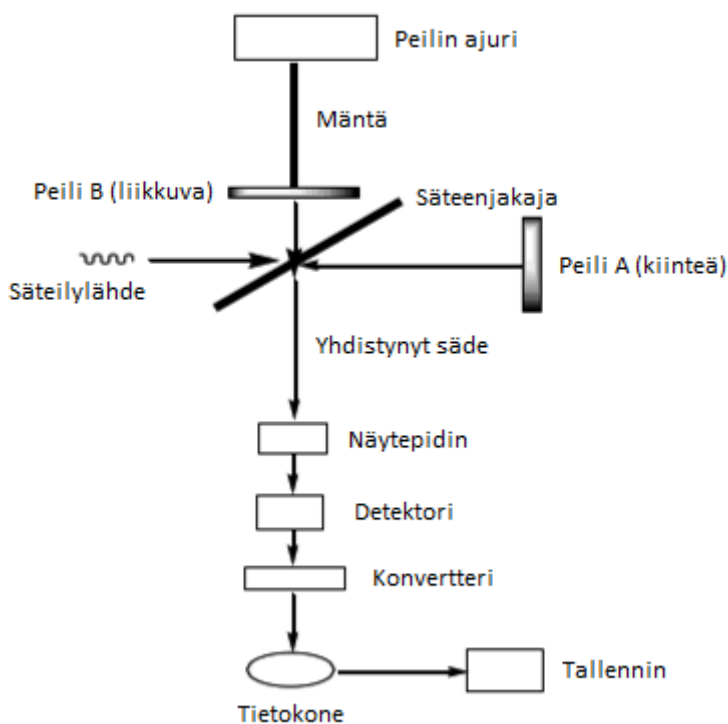
Jos molekyylin keskusatomiin kiinnittyneet atomit ovat erilaisia, kuten HCN, ClCN tai ONCl, värähtelymuodot eivät ole symmetrisiä tai asymmetrisiä värähtelyjä. Tällöin jokaisen kiinnittyneen ryhmän venytykset voivat tapahtua eri asteittain. [88] Myös taivutusvärähtelyt voidaan jakaa värähtelyn suunnan mukaan. Taivutusvärähtelyt jaetaan keinumiseen, deformaatiovärähtelyyn, huojuntaan ja kiertovärähtelyyn. Tällöin taivutus tapahtuu joko samaan tai eri suuntaan määrättyssä tasossa kuvan 37 mukaan. [87; 88]



Kuva 37. Taivutusvärähtelyiden muodot. Muokattu kohteesta [88]

Deformaatiossa atomit liikkuvat eri suuntaan ja huojunnassa samaan suuntaan. Vastavasti keinunnassa vetyatomit liikkuvat samaan suuntaan ja kierrossa eri suuntaan, mutta eri tasossa. [88]

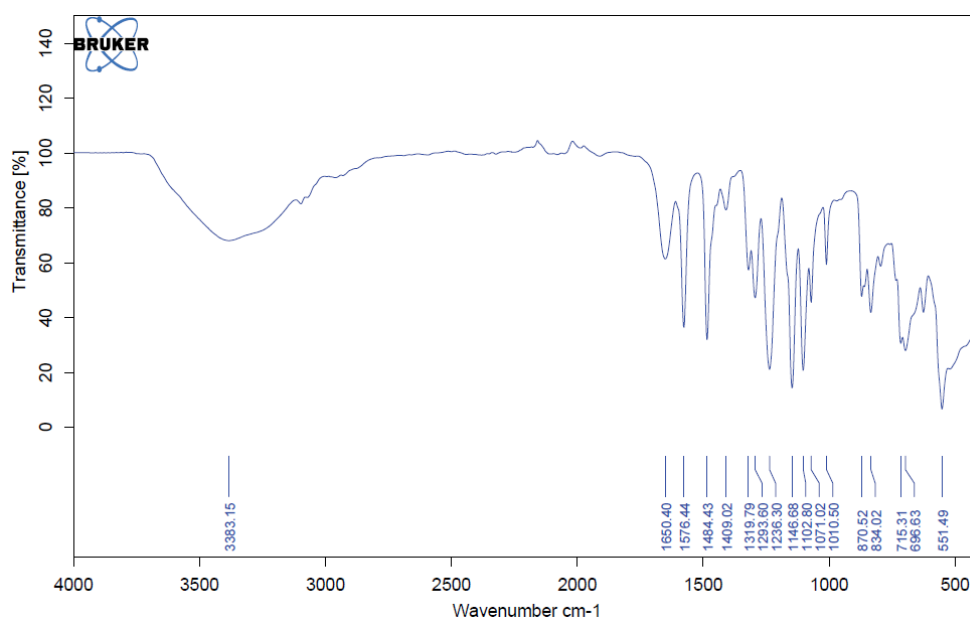
FTIR spektroskopian (Fourier transform infrared spectroscopy) toimintaperiaate on lähes sama kuin IR-spektroskopiassa. FTIR- spektroskopia on tarkempi ja tehokkaampi menetelmä, mikä johtuu suuremmasta energian läpisyöttökapasiteetista ja nopeammasta spektrin muodostuksesta. [87] FTIR-spektroskopia hyödyntää infrapunasäteilyä, joka jaetaan kolmeen eri alueeseen säteilyn aallonpituuden perusteella: kaukoinfrapunaan $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$, keski-infrapunaan $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ja lähi-infrapunaan $14285 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. [87; 89] Suurin osa FTIR-mittauksista suoritetaan aaltoluvun 4000 cm^{-1} alapuolella, sillä suurin osa tulkittavista absorbansseista sijaitsee $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ välillä. [89; 90] Sähkömagneettinen säteily johdetaan tutkittavan näytteen läpi ja määritetään mikä osuus tulosäteilystä absorboituu tietyillä energiatiloilla. FTIR spektroskopian toiminta perustuu interferometriin, joka eroaa dispersiivisestä IR- spektroskopiasta. [87; 90] Kuvassa 38 on esitetty periaatekuva spektrometrin toiminnasta.



Kuva 38. FTIR spektrometrin kaaviokuva. Muokattu kohteesta [87]

Useimmissa spektrometreissä käytetään kuvan 38 mukaista Michelsonin interferometriä. Se hyödyntää säteenjakajaa (beam splitter), joka on useimmiten valmistettu germaniumilla päällystetystä kaliumbromidista (KBr). [87] Säteenjakajassa valinta riippuu tarkasteltavasta alueesta. Germaniumkiteellä tarkasteltava alue sijoittuu keski- ja lähi-infrapunan alueelle. [88] Kiteen tehtävä on jakaa säteilykeila kahteen osaan, joista toinen heijastetaan paikallaan pysyvälle peilille ja toinen liikkuvalla peilille. Takaisin hei-

jastuneet säteet yhdistyvät säteenjakajassa muodostaen konstruktivisen/destruktivisen interferenssikuvioita, mitkä riippuvat säteiden kulkemasta matkasta. Lopulta osa yhdistyneestä säteestä kulkeutuu detektorille. [87; 90] Infrapunasäteily absorboituu säteenjakajan ja detektorin välissä olevaan näytteeseen. Detektorille saapuvan energian intensiteetin vaihtelut digitalisoidaan reaaliajassa. Lopputuloksena muodostuu interferogrammi, jossa optinen reitin pituus on esitetty säteilyn intensiteetin funktiona. [90] Se sisältää kaiken tarvittavan tiedon analysoitavan näytteen IR-spektrin muodostamiseksi. Lopullinen analysoitava spektri muodostetaan matemaattisen algoritmin, Fourierin muunnoksen avulla interferogrammista (kuva 39). [87; 90]



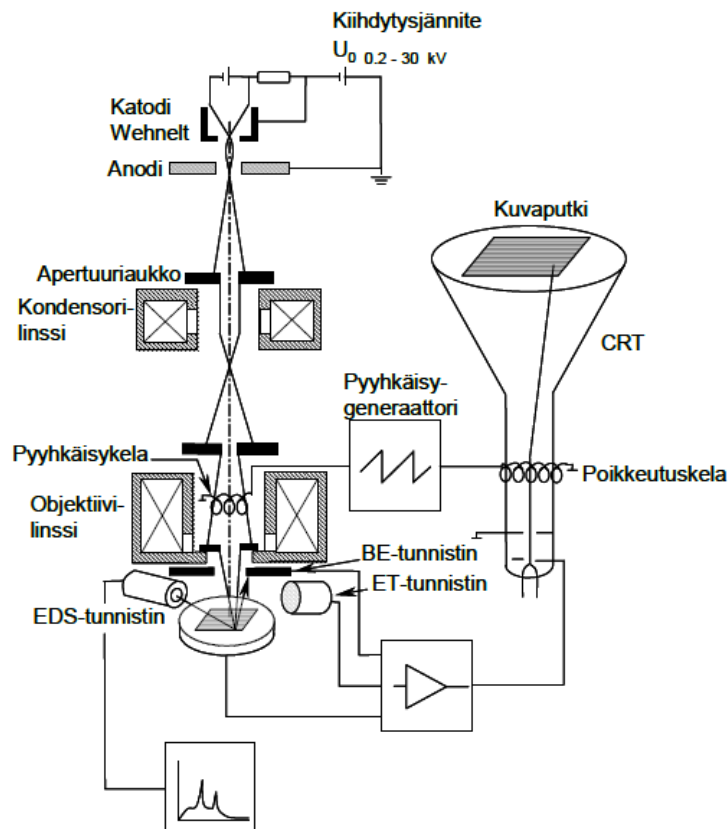
Kuva 39. Polyetherisulfonin ATR-FTIR spektri

Tuloksena saadaan materiaalille ominainen infrapunaspektri, jossa aallonpituus on esitetty intensiteetin funktiona, kuten kuvassa 39. [87] Infrapunaspektrin muodostamisen jälkeen seuraava vaihe on spektrin tulkinta. Jokaista spektrin intensiteettiä vastaa tietty molekyylin osa tai funktionaalinen ryhmä, joiden perusteella tutkitavan näytteen koostumus voidaan määrittää. Näytteen koostumuksen ja sen sisältämien molekyylien ja funktionaalisten ryhmien tunnistaminen on helpointa vertaamalla analysoitavan näytteen spektriä tunnettuihin spektreihin. Tämä on huomattavasti helpompaa kuin yksittäisten funktionaalisten ryhmien tunnistaminen spektristä. [89] Ennen varsinaista mittausta suoritetaan taustasäteilyn mittausta, jonka avulla poistetaan varsinaisesta spektristä ympäristön ja laitteiston aiheuttamat muutokset. Suurin osa ympäristön aiheuttamista spektrin muutoksista johtuu infrapunon absorboimista ilmakehän kaasuista, kuten vesihöyrystä ja hiilidioksidista. [90] Rajaamalla ympäristön aiheuttamat muutokset analysoitavan näytteen spektristä, saadaan lopputuloksesta tarkempi ja helpommin analysoitava.

6.2 SEM

SEM eli pyyhkäiselektronimikroskooppi on yksi elektronimikroskopian tärkeimmistä keksinnöistä. 1960-luvun alkupuolelle sijoittuneesta ensimmäisen kaupallisen elektronimikroskoopin lanseeraamisesta lähtien laitteiston teknologia on kehittynyt jatkuvasti. Tämä on tehnyt siitä yhden materiaalitutkimuksen käytetyimmistä instrumenteista. [91] SEM:n avulla saadaan tutkittavan näytteen pinnasta erittäin tarkkoja topografisia kuvia, sekä laitteistoista riippuen määritettyä materiaalin yksityiskohtien kiderakenteita ja kidesuuntia, sekä mitattua mikrokovuusarvoja. [91; 92] Nykyään pyyhkäiselektronimikroskooppeja hyödynnetään tutkimuksessa useilla eri tieteenaloilla, kuten materiaalitutkimuksessa, lääketieteessä ja useilla eri teollisuuden aloilla. [93]

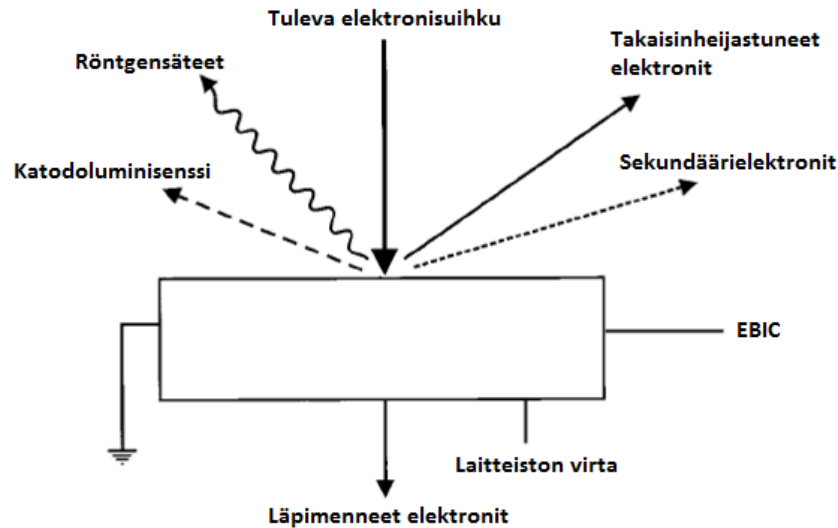
Pyyhkäiselektronimikroskooppi eroaa perinteisistä valomikroskoopeista toimintaperiaatteen, syvyystarkkuuden ja erotuskyvyn perusteella. Näkyvän valon sijaan SEM:ssä käytetään elektronisuihkua kuvan muodostamiseen. Perinteisen valomikroskoopin optisten linssien sijaan elektronisuihku kohdistetaan näytteen pinnalle sähkömagneettisten linssien avulla. [93] SEM-laitteisto koostuu elektronitykistä, kondensorilinssistä, aperatuuraukosta, objektiivilinssistä, stigmaattorista ja pyyhkäisykelasta, sekä eri tunnistimista. [92; 93] Kuvassa 40 on esitetty SEM-laitteiston periaatekuva.



Kuva 40. Pyyhkäiselektronimikroskoopin periaatekuva. [94]

Elektronisuihku synnytetään elektronilähteellä. Sen sydämenä toimii termiseen emissioon perustuva volframilanka mikä on yksi käytetyimmistä katodeista elektronimikroskoopeissa. [94] Volframilangan lisäksi lantaaniheksaboridin (LaB_6) sekä kenttäemissiolähteen (FEG) käyttö on lisääntynyt niiden paremman resoluution takia. [92] Elektronit kiihdytetään katodin ja anodin välisellä jännitteellä noin 1–30 keV energiaan Wehnelt- sylinterin fokusoidessa emittoituneen elektronisuihkun mikroskoopin optiselle akselille. [92; 94] Elektronisuihku kulkee sähkömagneettiseen kondensorilinssiin apertuurin läpi, mikä estää haitallisen hajasäteilyn pääsyn mikroskoopin muihin osiin. Lisäksi se pienentää elektronisuihkun halkaisijaa. Kondensorilinssissä elektronisuihkun halkaisijaa pienennetään edelleen näytetarkastelun vaatimalle tasolle kontrolloimalla linssissä kulkevaa sähkövirran arvoa. Kondensorilinssistä elektronisuihku kulkee toisen apertuuriaukon läpi objektiivilinssin, stigmaattorin ja pyyhkäisykelan muodostamaan kokonaisuuteen. [94] Objektiivilinssi määrittää laitteen suorituskvyn. Se säättää elektronisuihkun koon viivalukua vastaavaksi, jotta kuvasta tulee mahdollisimman selkeä. [92] Stigmaattorin avulla korjataan linssivirheiden vaikutuksesta vääristynyt elektronisuihku ympyrämäiseksi. Näin vältetään kuvan tarkkuutta heikentäviltä jälkivarjostumilta. Pyyhkäisykelan avulla elektronisuihku poikkeutetaan kulkemaan näytealueen reunasta reunaan. Lisäksi suihkua siirretään kohtisuorassa suunnassa koko viiva-alueen kattamiseksi. [92; 94] Elektronisuihkun halkaisija on noin 1–10 nm ja virta noin 1–100 pA sen osuessa näyttemateriaalin pintaan. [91] Tunnistimien avulla näytteen pinnan ja elektronien vuorovaikutusten seurauksena syntyneet signaalit voidaan havaita. Signaalien synnyttämät sähköiset pulssit ohjataan kuvanmuodostusputkelle (CRT = Cathod Ray Tube), missä niiden kirkkauden ja kontrastin perusteella muodostuu kuva tutkittavasta näytepinnasta. Kuvanmuodostusputken ja elektronisuihkujen poikkeutuskelojen suhteellinen asema poikkeutuskuvioissa on sama. Tällöin näytteen pintaan osuvat elektronisuihkut ovat samalla kohdalla. Tätä elektronisuihkujen vastaavuutta kutsutaan piste-piste-vastaavuudeksi. [93; 94]

Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa tärkeimmät näytteestä emittoituvat signaalit näytekarakterisoinnin kannalta ovat sekundäärielektronit, takaisinheijastuneet elektronit ja röntgensäteily, jotka on havainnollistettu kuvassa 41. [92; 94]



Kuva 41. Näytteestä emittoituvat signaalit. [92]

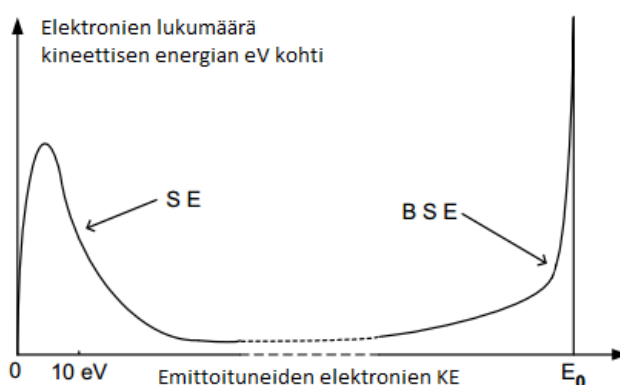
Näytteen pintaan osuvat primäärielektronit aiheuttavat useita vuorovaikutusilmiöitä, joita voidaan hyödyntää näytteen karakterisoinnissa ja kuvanmuodostuksessa. Primäärielektroneilla on tietty energia (E_0), joka riippuu elektronilähteen kiihdytysjännitteestä (U_0). Tämän perusteella saadan kaavasta 5 yksittäisen elektronin primäärienergia, missä e on elektronin ominaisvaraus. [94]

$$E_0 = eU_0 \quad (5)$$

Vuorovaikutuksista riippuen elektronit voivat sirota joko elastisesti johtuen sähköisistä vuorovaikutuksista atomien nukleiniin kanssa tai epäelastisesti johtuen vuorovaikutuksista atomien elektronien kanssa. [93]

Epäelastisessa elektronisironnassa näytteen kanssa reagoivat primäärielektronit menettävät osan energiastaan tilanteessa, jossa näyteatomien ja primäärielektronin välinen vuorovaikutusetasisuus on atomisäteiden suuruusluokkaa. Tällöin primäärielektronien energiamäärä pienenee ΔE_i verran. Primäärielektroneilta näytteeseen siirtynyt energia voi aiheuttaa elektronien irtoamista näytteen pinnasta, röntgensäteilyn syntyä, näytteen lämpenemistä tai rakennemuutoksia. Epäelastiseen elektronisironnasta perustuvista vuorovaikutusilmiöistä plasmon virittyminen, sisäkehien virittyminen ja kehätransitiot ovat kuvanmuodostuksen kannalta tärkeimmässä osassa. Tämän lisäksi epäelastisen sironnan seurauksena syntyy jarrutussäteilyä ja hilavärähtelyjen lisääntymistä. Näytteessä tapahtuvalla plasmon virittymisellä eli plasmon transitiolla tarkoitetaan kvantittuneita energiatiloja, jotka syntyvät johto- tai valenssi-kehien elektronien energiakasvun yhteydessä. Näiden seurauksena syntyy tarkasteltavassa näytteessä sekundäärielektroneja, jotka ovat SEM:n kuvanmuodostuksen kannalta tärkeimmässä asemassa. [94] Primäärielektronien vaikutuksesta tapahtuva valenssi- ja johtokehien virittyminen tapahtuu hyvin alhaisilla energioilla, yleensä alle 100 eV energialla, koska epäelastisen sironnan todennäköisyys on käänteisesti verrannollinen kineettiseen energiaan. [93]

Elastisessa siroinnassa primäärielektronien energia pysyy lähes muuttumattomana, mutta niiden kulkusuunta muuttuu pienellä todennäköisyydellä. Kulkusuunnan muuttuessa riittävän monta kertaa osa primäärielektroneista voi poistua näytteestä kineettiseltä energialtaan lähes muuttumattomina. Näitä elektroneja kutsutaan takaisinheijastuneiksi elektroneiksi (BE). [93; 94] Johtuen elastisessa siroinnassa syntyvien takaisinheijastuneiden elektronien pienestä energiamuutoksista, suurin osa takaisinheijastuneista elektroneista poistuu näytteestä energialtaan lähes muuttumattomina. Tästä johtuen Sekundäärielektronit ja takaisinheijastuneet elektronit voidaan erottaa toisistaan niiden kineettisin energian perusteella kuvan 42 mukaan. [93]



Kuva 42. SEM-näytteestä emittoituneiden elektronien lukumäärä kineettisen energian funktiona, havainnollistaen tavanomaista jakautumista sekundäärielektroneihin ja takaisinkimmoisiin elektroneihin. [93]

Näytteiden alkuaineanalyysin kannalta näytteen atomien virittyminen on oleellisen vuorovaikutusilmiö. Virittyminen tapahtuu primäärielektronin irrottaessa näyteatomin sisemmältä kehiltä elektronin. Tämän seurauksena näyteatomin energiatila kasvaa irronneen kehäelektronin energian verran. Palautuessaan normaalitilaan näyteatomi emittoi energialtaan tietyn suuruisen röntgensäteen tai Auger elektronin, joita voidaan hyödyntää näytteen alkuainekoostumuksen määrittämisessä. [91; 94] Tämän lisäksi epäedullisen vuorovaikutuksen seurauksena syntyy primäärielektronien liikenopeuden hidastumisen yhteydessä myös sähkömagneettisesti jarrutussäteilyä, jota ei voida hyödyntää

Sekundäärielektronien tunnistamiseen käytetään Everhart-Thornley -tunnistinta (ET-tunnistin), joka perustuu elektronien ja tunnistimen fosforin väliseen reaktioon. Reaktioiden seurauksena tunnistimesta emittoitunut valo kulkee elektronimoninkertaistajalle, joka muuttaa fotonit elektronipulsseiksi. [92] Takaisinkimmonneiden elektronien tunnistamiseen käytetään kolmea erilaista tunnistinta: tuikeainetunnistin (scintillator detector), puolijohdeilmaisimia (solid-state detector) ja Linsseihin perustuvia tunnistimia. (through-the-lens detector). Tuikeainetunnistimien toimintaperiaate vastaa sekundäärielektronien tunnistamiseen käytettävää ET-tunnistinta. Menetelmän etu on nopea vasteaika ja heikkous laitteiston suuri koko. [92] Puolijohdetunnistimien toiminta perustuu suurenergisten elektronien aiheuttamiin elektroni-aukkoparien syntyyn. ET-tunnisti-

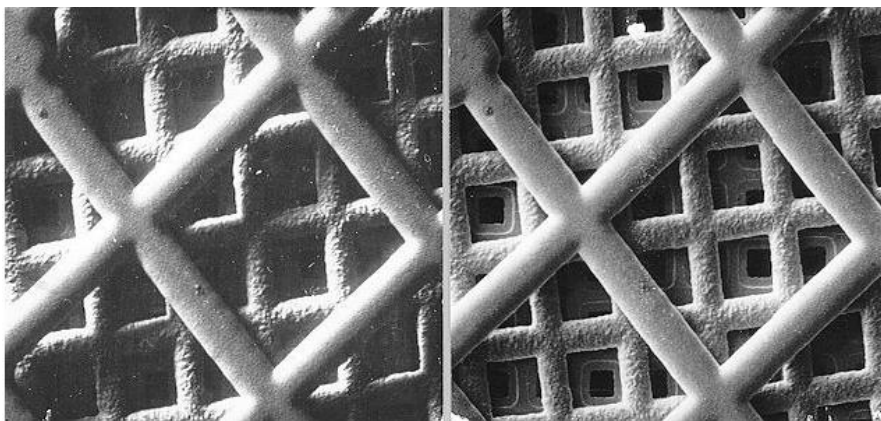
miin verrattaessa niiden etu on pieni koko ja mahdollisuus jakaa tunnistin useisiin eri toiminnallisiin osiin. Tämä mahdollistaa topografia- ja järjestyslukukontrastin erottamisen toisistaan. [94] Linsseihin perustuvissa systeemeissä tunnistin on sijoitettu objektiivilinssien sisälle, jonka ympäröi voimakas magneettikenttä. Tällöin takaisinkimmonneet- ja sekundäärielektronit läpäisevät linssit. Menetelmän avulla saadaan hyvä signaali ja mahdollistetaan hyvin pieni työskentelyetäisyys. Tarkasti määritelty näyte koko ja näytteen liikuttelun rajoitukset. [92]

Havaittavasta signaalista riippuen saavutetaan eri ominaisuuksia kuvanmuodostuksen ja näytteen analysoinnin kannalta. SE-kuvan ominaispiirteenä on sen hyvä erotuskyky, joka laitteistosta ja näytteestä riippuen vaihtelee 1–10 nm välillä. Erittäin hyvästä erotuskuvasta johtuen SEM:n avulla pystytään tarkastelemaan näytteitä aina 200 000–300 000- kertaisiin suurennoksiin asti. Lisäksi toinen SE- kuvan ominaispiirteistä on kuvan syvyystarkkuus, joka määräytyy CRT-näytön erotuskyvyn ja elektronisuihkukoon vaihtelun perusteella. Näytteessä olevien yksityiskohtien korkeusvaihtelu (DF) määräytyy elektronisuihkun maksimihalkaisijan (d_{DF}) perusteella kaavan 6 mukaan. [91; 94]

$$DF = \frac{d_{DF}}{2 \tan \alpha_p} \approx \frac{d_{DF}}{2\alpha_p} \quad (6)$$

Missä d_{DF} on erotuskyky näytteen pinnalla ja α_p apertuurikulma. CRT-näytön suihkukoko (d_{CRT}) ja käytetty suurennos vaikuttavat kuvan syvyystarkkuuteen, koska SEM-kuvan suurennos määräytyy pyyhkäistävän näytealueen koon ja CRT-näytön suhteesta. [94]

Takaisinheijastuneiden elektronien kuvanmuodostukseen liittyy muutamia etuja SE-kuvaan verrattaessa. Menetelmän avulla saavutetaan voimakkaampi järjestyslukukontrasti, kiderakenteen synnyttämä orientaatiokontrasti, magneettinen kontrasti ja mahdollisuus erotella järjestyslukukontrasti ja topografia. [94] Tiivistettynä SEM:n koko suurennosalueen kattava toimikenttä, hyvä syvyystarkkuus ja erittäin hyvä erotuskyky tekevät siitä monella tavalla ylivertaisen muihin mikroskooppeihin verrattuna. [93; 94] Johtuen kuitenkin takaisinkimmonneiden elektronien suuremmasta vuorovaikutustilavuudesta, BSE-kuvan resoluutio on SE-kuvaan verrattaessa huomattavasti huonompi. Menetelmän heikkous on varjoefektin muodostuminen käytettäessä normaalia ET-tunnistinta BSE-kuvan muodostukseen (kuva 43). [94]



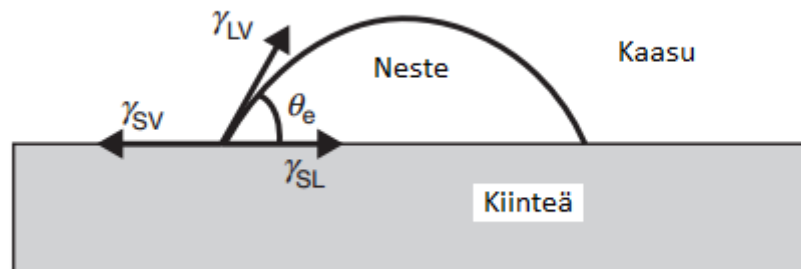
Kuva 43. Varjoefektin muodostuminen BE-kuvassa ET-tunnistimella. Kuvassa vasemmalla BE-kuva ET-tunnistimella ja oikealla SE-kuva. [94]

Verrattaessa muihin elektronimikroskopian tutkimusmenetelmiin yksi SEM:n eduista on näytteenvalmistus, sillä tutkittavien näytteiden ei tarvitse olla erittäin ohuita. [92; 93] Riittävän kontrastin ja syvyystarkkuuden saavuttamiseksi näytteen pinnan tulee olla sähköä johtava, mikä johtuu elektronisuihkun negatiivisesta varauksesta. [92] Ilman riittävää sähkönjohtavuutta elektronisuihku aiheuttaa näyttemateriaalin varautumisen, jolloin muodostuva kuva on epätarkka. [92; 93] Sähköä johtamattomat näytteet voidaan pinnoittaa ohuella metallikerroksella tai hiilellä vakuuimissa hyödyntämällä höyrystystai sublimaatiotekniikkaa. Kulta ja kromi ovat yleisimmät pinnoitusmateriaalit, mutta myös höyrystettyä hiiltä käytetään. Normaalista tavoiteltava pinnoituksen paksuus on noin 10–20 nm, jonka avulla saavutetaan riittävä johtavuus ja samalla säilytetään näytteen topografiset muodot. [93]

6.3 Kontaktikulmamittaus

Kontaktikulmamittaus on yksi käytetyimmistä menetelmistä materiaalien pintaominaisuuksien tutkimiseen erityisesti tutkittaessa membraanien toiminnallisia ominaisuuksia. Kontaktikulmamittauksen hyödyntäminen on huomioitu useilla eri tieteenaloilla mahdollisuutena tutkia kiinteiden aineiden kostuvuutta sekä nesteen ja kiinteän aineen vuorovaikutuksia. [95] Faasien välillä vaikuttavan vapaaenergian ymmärtäminen materiaalien pintaominaisuuksien, kuten kostumisen, nesteen levittymisen ja läpäisyn ennustamiseksi ja mallintamiseksi on tärkeää materiaalin ominaisuuksien ja käyttökohteen määrittämisen kannalta. Tällä hetkellä ei ole olemassa menetelmää, jolla kiinteän aineen ja kaasun (γ_{SV}) sekä kiinteän aineen ja nesteen (γ_{SL}) välisiä pintajännityksiä voidaan suoraan mitata. [96] Kontaktikulma mittaus on yksi monista epäsuorista menetelmistä, joiden avulla voidaan tutkia nesteen ja kiinteän materiaalin välisiä vuorovaikutuksia. Kontaktikulmamittaus suoritetaan määrittämällä nestepisaran ja tutkittavan kiinteän näytteen välinen tangentialinen kulma. Mahdollisuus määrittää näytteen pintajännitys kontaktikulman avulla perustuu Young'in yhtälön hyödyntämiseen. Kontaktikulma kiinteän aineen ja nestepisaran välillä määritellään mekaanisen tasapainotilan avulla kolmen eri

faasin välillä: Kiinteä – kaasu (γ_{SV}), kiinteä – neste (γ_{SL}) ja neste – kaasu (γ_{LV}) kuvan 44 mukaan. [97]



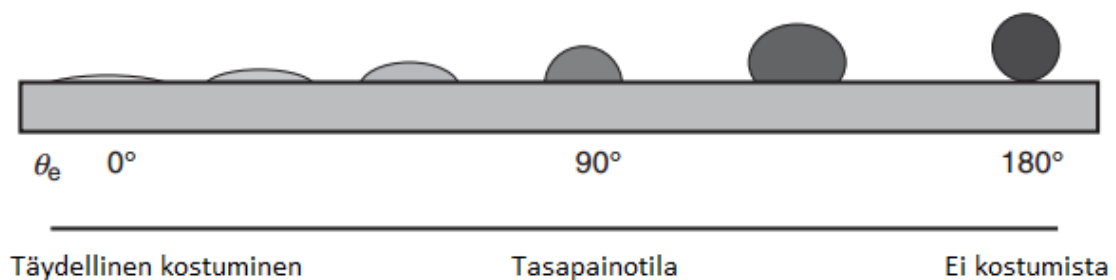
Kuva 44. Kontaktikulman määritelmä. Muokattu kohteesta [98]

Tasapainotila tunnetaan Young:n yhtälönä, jonka avulla pintajännitys voidaan määrittää kontaktikulman avulla. Yhtälö on esitetty kaavassa 7. [97]

$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

Missä θ_Y on Young:n kontaktikulma, γ_{SV} kiinteä – kaasu pintaenergia, γ_{SL} kiinteä – neste pintaenergia ja γ_{LV} neste – kaasu pintaenergia.

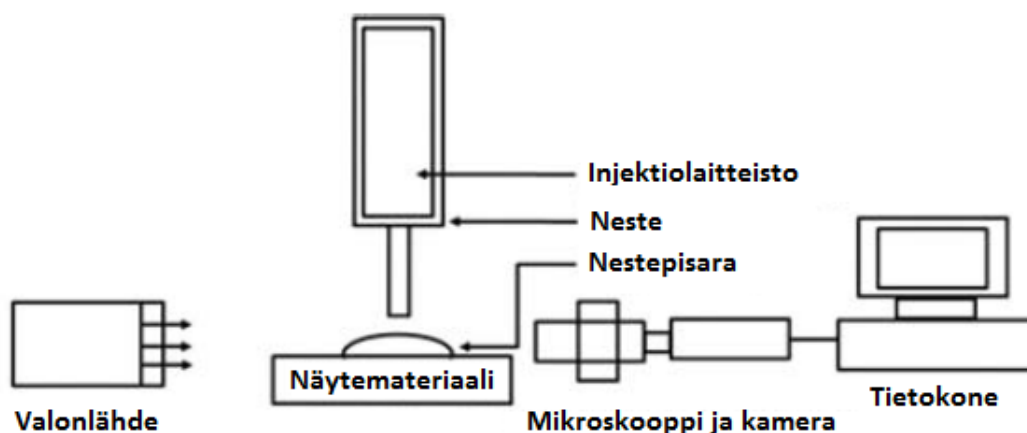
Kontaktikulmamittaus on pinta-analyyttinen menetelmä, jossa kiinteän aineen ja nesteen rajapinnan välinen kulma mitataan. Kontaktikulma θ osoittaa kuinka hyvin nesteen kanssa kontaktissa oleva pinta kostuu. Jos kontaktikulma $\theta < 90^\circ$, kostuttaa neste pinnan. Jos kontaktikulma $\theta > 90^\circ$, ei kostumista tapahtu ollenkaan. Kulman ollessa $\theta = 0$ pinta kostuu täydellisesti nesteen levittäytyessä tasaisesti kappaleen pinnalle. [99] Kuvassa 45 on esitetty kostumisen eri muodot.



Kuva 45. Kiinteän pinnan kostuminen. [98]

Täydellinen kostuminen edellyttää suurempia molekulaarisia vuorovaikutuksia nesteen ja kiinteän aineen välillä kuin nesteen molekyylien välillä. Kontaktikulman ollessa alle 90° sanotaan pinnan olevan hydrofiilinen ja kulman ollessa yli 90° kutsutaan pintaa hydrofobiseksi. [99] Membraanien kohdalla hydrofobisuuden raja-arvoksi on muutamien lähteiden mukaan määritetty 50° . [12; 52]

Kontaktikulmamittaukset voidaan suorittaa kahdella eri tavalla riippuen mitattavan nestepisaran termodynaamisesta tilasta tai hydrodynaamisesta statuksesta. Dynaamisessa kontaktikulmamittauksessa pisaran nestetilavuutta lisätään tai vähennetään ja samalla mitataan etenevä tai vetäytyvä kontaktikulmaa. Staattisessa menetelmässä pisara annostellaan tutkittavan materiaalin päälle. Ennen kontaktikulman mittaamista pisaran annetaan asettua lopulliseen muotoonsa. Teoreettisesti dynaamisen kontaktikulman avulla saadaan tietoa substraatin hydrodynaamisesta tilasta. Staattisella kontaktikulmamittauksella saadaan tietoa kiinteä–neste–kaasufaasien välillä vallitsevista pintaominaisuuksista tietyssä termodynaamisessa olosuhteessa. Kontaktikulmamittaukset voidaan suorittaa usealla eri tavalla riippuen käytetystä laitteistosta ja suoritustavasta. Sessile drop -menetelmä on yksi käytetyimmistä menetelmistä sekä dynaamisen että staattisen kontaktikulman mittaamiseen. Menetelmässä nestepisara annostellaan valonlähteen ja mikroskoopin välissä olevan tutkittavan substraatin pinnalle injektioruiskuilla kuvan 46 mukaan. [99]



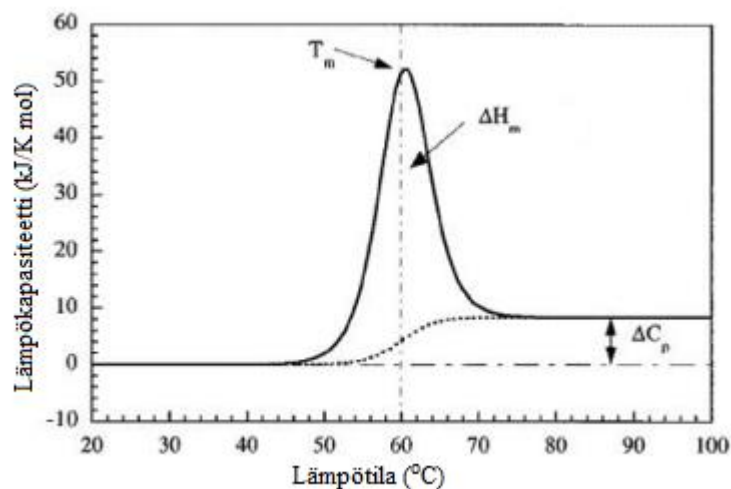
Kuva 46. Sessile Drop -menetelmä. Muokattu kohteesta [99]

Mikroskoopin kameran avulla substraatin ja nestepisaran välinen kontaktikulma tallennetaan tietokoneelle analysoitavaksi. Tavalliseen menetelmiin verrattuna sessile drop -menetelmä on huomattavasti tarkempi, luotettavampi ja täysin automatisoitu. [99] Menetelmässä voidaan valita annosteltavan pisaran koko, rinnakkaisten näytteiden määrä sekä odotusaika ennen kuvan ottamista.

6.4 DSC

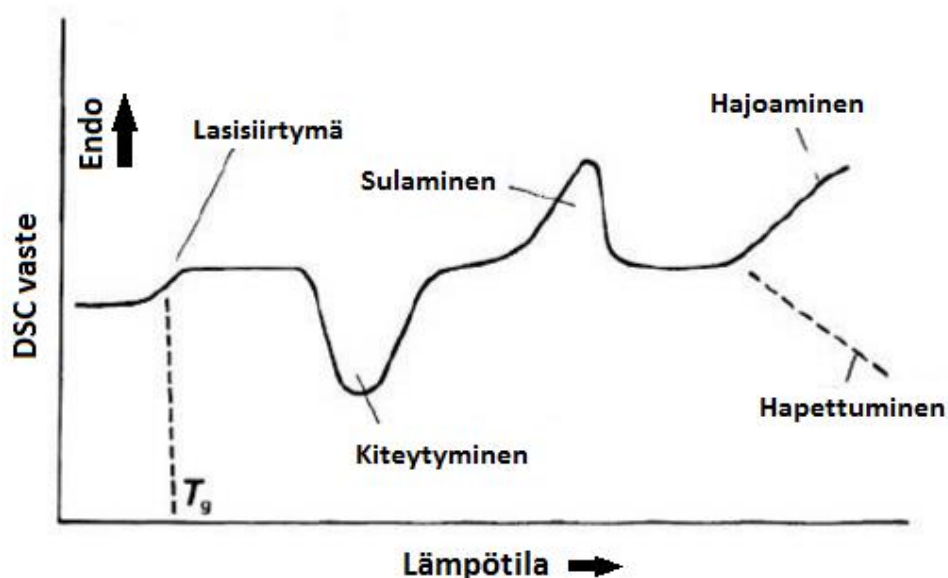
DSC eli differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri on yksi polymeerinäytteiden analysointiin käytetyistä termisistä analyysilaitteista. [100] DSC mittaa tutkittavassa näytteessä lämmityksen ja jäähtymisen aikana tapahtuvien reaktioiden sitomaa ja vapauttamaa lämpöenergian määrää. Tämän perusteella saadaan kvantitatiivisia ja kvalitatiivisia tietoa materiaalin ominaisuuksista, jotka perustuvat ekso- ja endotermisiin reaktioihin, sekä muutoksiin lämpökapasiteetissa (C_p). [101]

avulla. Entalpian muutos on käyrän alapuolelle jäävän osuuden pinta-ala eli integraali havainnoitavalla lämpötilavälillä (kuva 47). [105]



Kuva 47. Sulamispiekin määrittäminen ja lämpökapasiteetin ja entalpian muutoksen välien yhteys. Muokattu kohteesta [105]

DSC-mittauksen tuloksena saadaan mitattavalle aineelle ominainen termogrammi, josta havaitaan materiaalin termiset muutokset. Kuvassa 48 on polymeerille tyypillinen DSC-käyrä, eli termogrammi, jossa endotermiset reaktiot suuntautuvat y-akselilla positiiviseen suuntaan ja eksotermiset tapahtumat negatiiviseen suuntaa. Käyrältä nähdään lämmityksen aikana tapahtuva lasisiirtymä, kiteytyminen, sulaminen, hapettuminen ja sulaminen. [101]



Kuva 48. Orgaaniselle polymeerille tyypillinen DSC-käyrä [102]

Tämän lisäksi DSC:n avulla saadaan tutkittavasta materiaalista tietoa, jota voidaan hyödyntää materiaalin käyttäytymisen ennustamiseen, prosessointiolosuhteiden optimoimiseen, laadun parantamiseen ja tarkkailuun sekä materiaalin valintaan. DSC:n avulla pystytään selvittämään muun muassa materiaalin: [100; 102]

1. Lasittumislämpötila (T_g)
2. Sulamislämpötila (T_m)
3. Puhtaus
4. Kiteytymislämpötila ja – aika
5. Kiteisyys
6. Polymorfismi
7. Sulamislämpö ja reaktiolämpö
8. Ominaislämpö ja lämpökapasiteetti
9. Reaktion kinetiikka
10. Terminen stabiilius

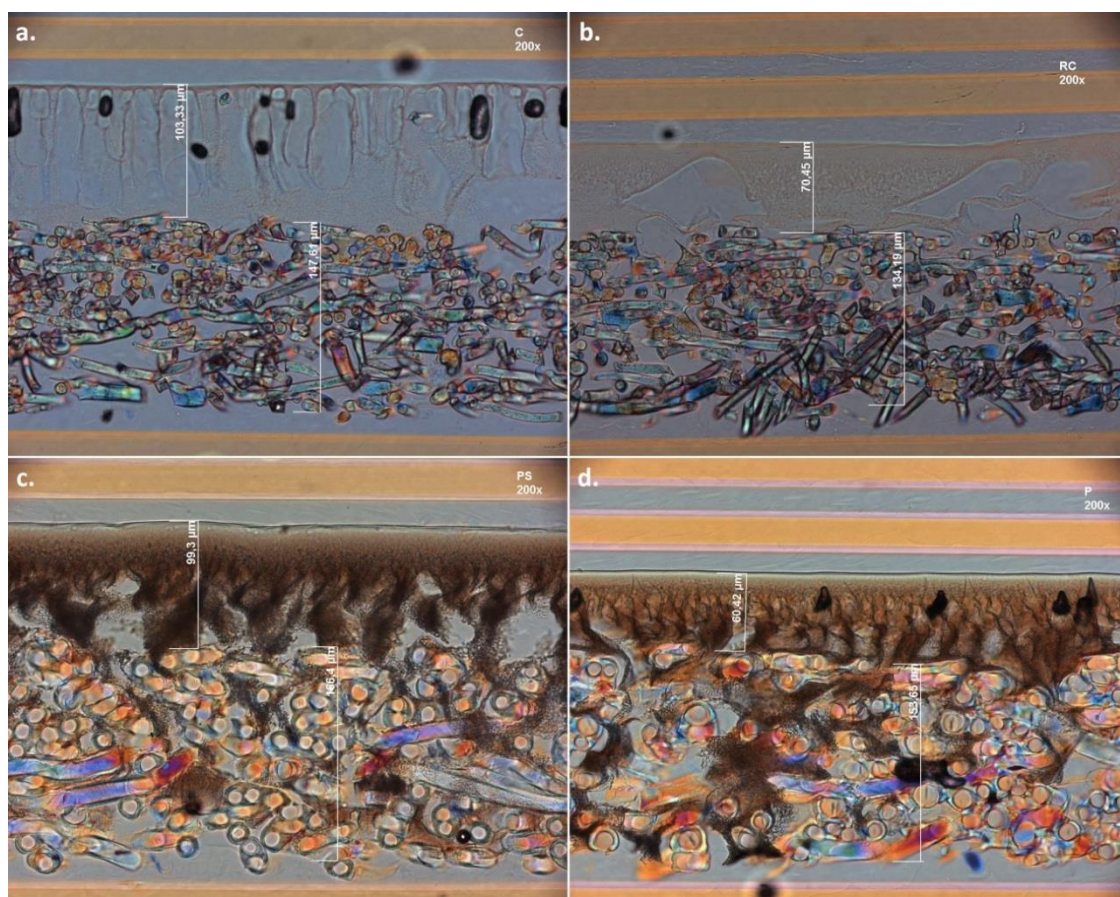
Huolimatta DSC-analyysin helppoudesta, nopeudesta ja tarkkuudesta tulee erityisesti näytteenvalmistukseen ja mittauksen valmisteluun kiinnittää huomiota. Operoitaessa alle 500 °C lämpötiloissa näytteet valmistellaan asettamalla ne pienien suljettavien alumiinisten upokkaiden sisälle. Alumiiniupokkaiden hyödyntäminen yli 500 °C lämpötiloissa voi johtaa DSC:n näytteenpidinten vaurioitumiseen sekä analyysin tuloksen vääristymiseen. [102] Mitattavan näytteen massa on riippuvainen mittalaitteen herkkyydestä, sekä mitattavista ominaisuuksista. Tavallisesti näytekokoo on noin 5–10 mg tutkittaessa näytteen sulamista ja kiteisyyttä, mutta erittäin herkillä mittalaitteilla riittävä näytekokoo on 1–5 mg. Joidenkin lähteiden mukaan mitattaessa lasisiirtymää ja ominaislämpökapasiteettia vaadittava näytekokoo voi olla hieman suurempi. Näyte tulee asettaa pannun pohjalle mahdollisimman tiiviiseen kontaktiin pannun reunojen ja pohjan kanssa. Tämä varmistaa tehokkaan lämmönsiirron. [103] Näyte ja referenssi asetetaan näytekammioon, johon mittauksen aikana johdetaan inertti suojakaasu estämään reaktiot ympäristön kanssa. Yleisimmin käytetyt kaasut ovat typpi, helium ja argon. Näistä typpi on eniten käytetty johtuen sen matalasta lämmönjohtavuudesta. [102; 103] Ajo-ohjelma, johon kuuluu aloituslämpötila, lämmitysnopeus, lopetuslämpötila ja syklien määrä valitaan vastaamaan näytteen ja laitteiston vaatimuksia. Aloituslämpötilan tulee olla vähintään 50 °C astetta ensimmäisen oletetun termisen muutoksen alapuolella ja lämmitysnopeuden 10–20 C/min riippuen tutkitaanko pääasiassa sulamista ja kiteisyyttä vai lasisiirtymää. Lopetuslämpötilan tulee lasisiirtymää tutkittaessa olla noin 50 °C lasisiirtymälämpötilan yläpuolella. Osakiteisillä kestopuoveilla lopetuslämpötilan tulee ylittää lopetuslämpötila (T_{fm}), jotta eliminoidaan tutkittavan näytteen termisen ja mekaanisen historian vaikutukset tuloksiin. [103]

7. KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisessa osuudessa tutkittiin membraanien kemiallista kestävyyttä laboratorioolosuhteissa. Tutkittavat membraanit altistettiin alkaalisille ja happamille pesuaineille korotetussa lämpötilassa konsentraation ja altistusajan vaihdellessa. Kemiallisesti altistettuja membraaneja verrattiin referenssimateriaaleihin ja tutkittiin mahdollisia muutoksia membraanien fysikaalisissa- ja kemiallisissa ominaisuuksissa. Tutkimukseen valittiin neljä erilaista membraanimateriaalia ja viisi erilaista tutkimusta varten valmistettua pesukemikaalia. Pesukemikaaleista kaksi oli alkaalisia pesuaineita, kaksi happopesuaineita ja lisäksi yksi alkaalinen pinta-aktiiveihin pohjautuva pesukemikaali. Suuresta näytemäärästä johtuen kemialliset altistukset tehtiin viidessä eri osassa. Jokaisen tutkimussarjan valmistumisen jälkeen suoritettiin tutkimukset. Tässä kappaleessa esitellään tutkitut membraanit ja pesuaineet, sekä kerrotaan näytteenvalmistuksesta ja tutkimuksen etenemisestä.

7.1 Tutkittavat näytteet

Tutkimuksen kohteena oli neljä Valmet Oyj:n membraania, sekä viisi Oy Banmark Ab:n pesukemikaalia. Tutkimuksen lähtötilanteessa tiedettiin membraaneista hyvin vähän, mutta tutkimuksen edetessä saatiin lisää tietoa niiden rakenteesta, komponenteista, sekä fysikaalisista- että kemiallisista ominaisuuksista. Kuvassa 49 on esitetty membraanien poikkileikkeiden mikroskooppikuvat.



Kuva 49. Tutkittujen membraanien poikkileikekuvat 200x suurennoksella. a) selluloosa-asettaatti, b) regeneroitu selluloosa, c) polysulfoni ja d) polyeetterisulfoni.

Yksityiskohtaisia tietoja membraanimateriaalien koostumuksesta ei ollut saatavissa. Taulukko tutkittujen membraanien kemiallisesta kestävyydestä ja termisistä ominaisuuksista toimitettiin membraanien mukana. Taulukko on kirjattu liitteeksi 1. Lisäksi membraanien säilyvyyttä parantava pintakäsittely oli tiedossa. Tutkitut membraanit koostuivat kahdesta eri materiaalista: suodattavasta pintakerroksesta, sekä rakennetta tukevasta tukikerroksesta. Tutkimuksen lähtötilanteessa taustakerroksen materiaalit eivät olleet tiedossa, mutta IR-spektroskopian ja DSC:n avulla materiaalit tunnistettiin.

7.1.1 Selluloosa-asettaattimembraani

Selluloosa-asettaatti (C tai CA) oli yksi tutkituista membraanimateriaaleista. Selluloosa-asettaattimembraanit ovat tunnettuja erittäin hyvistä suodatusominaisuuksistaan niiden hydrofiilisen luonteen ansiosta. Niiden käyttöä rajoittaa kemiallinen kestävyys, sekä korkeiden lämpötilojen kesto. [5; 13] Samasta materiaalista valmistettujen membraanien keskinäinen vertailu on kuitenkin harhaanjohtavaa, sillä materiaalien koostumukset ja valmistustapa vaikuttavat merkittävästi membraanien ominaisuuksiin.

Selluloosa-asettaattimembraani koostuu kahdesta eri materiaalista: suodattavasta CA pintakerroksesta, sekä rakennetta tukevasta polyeteenitereftalaatti (PET) tukikerroksesta.

ta. Poikkileikkeiden perusteella suodattavan kerroksen paksuus on noin 80–100 µm ja taustakerroksen paksuus 140–150 µm. Rakenteeltaan membraani on anisotrooppinen asymmetrinen, mikä on nähtävissä kuvasta 50.

Liitteen 1 mukaan membraanin käyttöalueen pH voi vaihdella 1–12 välillä. Membraani kestää heikosti alkaalisia pesuaineita kuten natriumhydroksidia ja lisäksi hapettavien pesuaineiden kuten natriumhypokloriitin kesto on membraanilla erittäin heikko. Hap-pamien pesuaineiden kesto membraanilla on hieman parempi. CA-membraani kestää jopa 5 % liuoksen vetykloridia (HCl), muurahaishappoa tai sitruunahappoa. Toisaalta materiaali ei kestä yleisesti ultrasuodattimien puhdistamiseen käytettävien typpi- ja rik-kihapon liuoksia. Huolimatta heikosta kemiallisesta kestävyydestä membraanin korkein käyttölämpötila on 70 °C, mikä on selluloosa-asetattipohjaiselle membraanille korkea. Joidenkin lähteiden mukaan tavanomainen korkein käyttölämpötila CA-membraaneille on vain noin 30 °C, mutta vaihtelee mikrorakenteesta, lisäaineista ja valmistustavasta riippuen. [11; 13]

7.1.2 Regeneroitu selluloosamembraani

Regeneroitu selluloosa (RC) eli selluloosa II on luonnollisen selluloosan johdannainen, jota valmistetaan liuottamalla ja saostamalla natiivia selluloosaa. Regeneroidun selluloosan edut ovat terminen stabiilius ja mekaaniset ominaisuudet, mitkä johtuvat molekyyliarakenteen vahvoista vetysidoksista. [48] Luonteeltaan regeneroidusta selluloosasta valmistetut membraanit ovat CA-membraanien tavoin hydrofiilisiä ja useimmiten varauksettomia. Tämä lisää niiden käytettävyyttä erityisesti paperiteollisuuden ultra-suodattimissa. [5; 26; 50]

RC- membraani koostuu suodattavasta pintakerroksesta ja taustan tukikerroksesta. Selluloosa-asettiin tapaan RC- membraanin taustamateriaali on polyteenitereftalaattia (PET). Poikkileikkeiden perusteella suodattavan pintakerroksen paksuus on noin 75–85 µm ja taustakerroksen paksuus noin 135–145 µm. Rakenteeltaan tutkittu kalvo on isotrooppinen asymmetrinen membraani, jonka pintakerroksen huokokset ovat tarkasteltavalla poikkipinta-alalla saman kokoisia. Taustan tukikerros on kuitumainen.

Regeneroidun selluloosan kemialliseen kestävyys ja korkeiden lämpötilojen on hieman selluloosa-asetattia parempi materiaalin mikrorakenteesta johtuen. Kemiallisen kestävyys taulukossa ei ole erikseen listattu tarkkoja tietoja RC- membraanin pH-alueesta, kemiallisesta kestävyydestä ja käyttölämpötilasta. Kirjallisuuden mukaan RC-membraanien ylin käyttölämpötila on noin 55–70 °C pitkäaikaisessa käytössä. [10; 58] Selluloosa-asettiin tavoin kemiallinen kestävyys etenkin alkaalisia pesuaineita kohtaan on rajoittunut.

7.1.3 Polysulfonimembraani

Tutkittu polysulfonimembraani on rakenteeltaan asymmetrinen ja isotrooppinen, mikä on nähtävissä kuvasta 50 ja kappaleen 8.4 SEM- kuvista. Suodattavan pintakerroksen paksuus vaihtelee mittauspisteestä riippuen 60–95 µm välillä ja taustan tukikerroksen paksuus 165–170 µm välillä. Polysulfonimembraanien taustakerroksen materiaali on tutkimusten mukaan polyeteeniä (PE)

Polysulfonin tiedetään olevan selluloosa-asetaattia ja regeneroitua selluloosaa huomattavasti termisesti ja kemiallisesti stabiilimpi. Tästä huolimatta se ei ole täysin resistiivinen hapettaville pesuaineille, kuten natriumhypokloriitille. Tämä on nähtävissä myös liitteestä 1, jonka mukaan polysulfonimembraani kestää kaikki yleisimmin käytetyt happamat ja emäksiset pesuaineet, sekä jopa 200 ppm pitoisuuden klooria (Cl^-). Taulukon mukaan polysulfonimembraania voidaan käyttää pH 1–14 välillä. Ylin käyttölämpötila on 90°C. Aromaattiset ja halogenoidut hiilivedyt, sekä ketonit, esterit ja eetterit eivät sovellu käytettäväksi polysulfonin kanssa, sillä ne todennäköisesti reagoivat pääketjun sulfonaatti- ja isopropylideeniryhmien kanssa johtaen membraanirakenteen hajoamiseen. [11; 51; 73; 74]

7.1.4 Polyeetterisulfonimembraani

Polyeetterisulfoni (P/PES) on polysulfonin tapaan termisesti, mekaanisesti ja kemiallisesti selluloosa-asetaattia ja regeneroitua selluloosaa huomattavasti stabiilimpi materiaali. [11] Rakenteeltaan tutkittu polyeetterisulfonimembraani oli asymmetrinen ja isotrooppinen. Mikrorakenteeltaan polysulfoni ja polyeetterisulfoni olivat hyvin samanlaiset. Polyeetterisulfonilla pintarakenteen huokoisuus vaikuttaisi olevan hieman tiiviimpi, mikä voi kertoa pienemmästä MWCO:sta. Poikkileikenäytteiden mukaan membraanin pintakerroksen paksuus vaihteli 60–80 µm välillä. Kuitumaisen taustakerroksen paksuus on noin 150–155 µm. Polysulfonin tapaan myös polyeetterisulfonimembraanin taustakerros on valmistettu polyeteenistä.

Tutkimusten mukaan polyeetterisulfoni kestää hyvin emäksisiä ja happoja sekä alkoholeja (metanoli, etanoli, isopropanoli), mikä on nähtävissä myös liitteestä 1. [67] Kuitenkin polysulfonin tavoin natriumhypokloriitin tiedetään aiheuttavan membraanissa pääketjun polymeeriketjujen katkeamista ja uusien pääteryhmien muodostumista. [11] Esimerkiksi hapettumisen aiheuttama uusien pääteryhmien, kuten fenyyliisulfonaatin muodostuminen heikentää membraanin mekaanisia ominaisuuksia ja lisää pinnan elektro-negatiivisuutta aiheuttaen foulaantumistaipumuksen kasvamista. [68]

7.1.5 Pesukemikaalit

Tutkimuksessa käytetyt kemikaalit ovat Oy Banmark Ab:n kehittämiä ja tuottamia pesuaineita, joiden valmistuksessa on tähdätty yhteensopivuuteen teollisuuden ultrasuodatuslaitteistojen kanssa. Taulukossa 9 on vertailtu käytettyjen kemikaalien ominaisuuksia.

Taulukko 9. Pesukemikaalien ominaispiirteet

Pesukemikaali	Hapan/emäksinen	Pääkomponentti	Pinta-aktiivit	Kelatoiva
PA 1	Vahvasti emäksinen	Natriumhydroksidi	Ionittomat densidit	
PA 2	Emäksinen	Natriummetasilikaatti	Ionittomat densidit	
PA 3	Emäksinen	Pinta-aktiivien seos	Kationinen	
PA 4	Hapan	Fosforihappo	Ioniton	X
PA 5	Hapan	Sulfamiinihappo	Ioninen	

Pesuaineet 1-3 ovat emäksisiä pesuaineita, jotka sisältävät kationisia pinta-aktiivisia. Pesuaineet 4 ja 5 sisältävät pienen määrän ionittomia pinta-aktiiveja. PA 3 eroaa muista alkaalisista pesuaineista heikomman puskurointikykynsä takia. Todellinen pesuteho pohjautuu useiden pinta-aktiivien seokseen, jonka formaatio aiheuttaa pesuaineen lievän alkaliteetin. Pesuaineet 4 ja 5 ovat happamia liuoksia, joista pesuaine 4 sisältää lisäksi kelatoivia komponentteja.

7.2 Näytteiden valmistus

Suuresta näytemäärästä johtuen tutkittavien membraanien näytteet valmistettiin viidessä erässä: jokaisen membraanin kemiallinen kestävyys tutkittiin yksi pesukemikaali kerrallaan järjestyksessä PA1 → PA5. Altistusajat valittiin siten, että ne simuloivat membraanien kokemaa kemiallista altistumista tehdasolosuhteissa yhden ja kahden vuoden aikana. Tällöin oletuksena on että membraanit pestään kemiallisesti tasaisin väliajoin. Pesuväli voi kuitenkin vaihdella kohteittain.

Teollisuudessa ultrasuodattimien membraanien pesukonsentraatiot ja pesukemikaalit vaihtelevat kohteen ja suodatettavan liuoksen mukaan. Erityisesti suodattimissa käytetyt membraanit määrittävät käytettävät pesuaineet, konsentraatiot ja liuotusajat. Liuoksen konsentraatioon vaikuttaa myös kemikaalin aktiivisten komponenttien määrä ja liuoksen puskurointikyky. Tutkittujen pesukemikaalien konsentraatioiksi valittiin matala ja korkea konsentraatio, joiden väliin teollisuudessa käytetty pesukonsentraatiot yleensä asetuvat. Tutkittujen kemikaalien hyvästä puskurointikykyä johtuen erot liuosten pH-arvoissa olivat erittäin pienet. Taulukossa 10 on esitetty pesukemikaalien pH eri konsentraatioilla.

Taulukko 10. Pesukemikaalien pH- arvot konsentroiduissa liuksissa

Pesukemikaali	pH (matala)	pH (korkea)
PA 1	12,3	12,7
PA 2	11,7	12,1
PA 3	9,7	9,7
PA 4	2,2	1,7
PA 5	2,1	1,6

Jokaisesta näytestä valmistettiin kolme rinnakkaista näytettä tilastollisen analyysin mahdollistamiseksi. Tutkimalla kahta eri aikapistettä ja kahta eri konsentraatiota muodostui yhdelle membraanille neljä eri näytestä jokaista käytettyä pesuainetta kohti taulukon 11 mukaan.

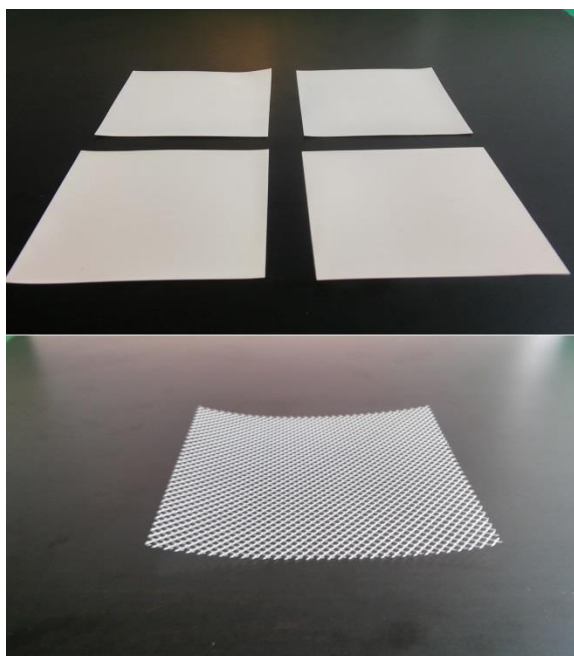
Taulukko 11. Näytematriisi

Pesuaine	Altistusaika	pH	CA	RC	PS	P
PA 1	Pitkä	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
PA 2	Pitkä	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
PA 3	Pitkä	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
PA 4	Pitkä	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
PA 5	Pitkä	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt	Korkea	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
		Matala	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
Ref	Pitkä	DW	3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
			3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
	Lyhyt		3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl
			3 kpl	3 kpl	3 kpl	3 kpl

Lisäksi jokaisesta membraanista valmistettiin referenssinäytteet, joihin kemiallisesti altistettuja membraaneja verrattiin. Referenssinäytteitä altistettiin ionivaihdetulle vedel-

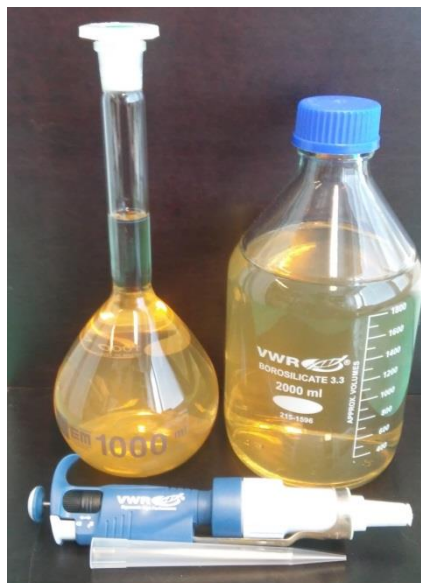
le samassa lämpötilassa kemiallisia altistuksia vastaavat ajat. Tällöin ainoa ero referenssinäytteiden ja kemiallisesti altistettujen näytteiden välillä oli käytetty pesuaineliuos. Menettelyn avulla voitiin arvioida ainoastaan altistuksesta aiheutuneita muutoksia. Useiden näytepisteiden tarkoituksena oli tutkia eri altistusaikojen ja konsentraatioiden vaikutusta membraanien ominaisuuksiin, sekä havaita tarvittaessa raja-arvo membraanien kemiallisessa kestävyudessa.

Tutkimuksia varten membraanikeskiöistä leikattiin paperigiljotiinin avulla kolme rinnakkaista näytettä jokaista näytepistettä kohti. Näytekappaleet olivat kooltaan 7 cm * 7 cm, mikä mahdollisti riittävän näytepinta-alan kaikkien tutkimusten suorittamiseksi. Tämän lisäksi leikattiin polypropeenin (PP) verkosta välikappaleet, joiden avulla rinnakkaiset näytteet erotettiin toisistaan vanhennuksen aikana. Kuvassa 50 on esitetty membraaninäytteet ja välikappaleet.



Kuva 50. Membraaninäytteet ja välikappale

Näytekappaleiden leikkaamisen jälkeen valmistettiin pesuaineliuokset näytesarjaa varten. Liuokset valmistettiin pipetoimalla tarkkuuspipetin avulla kemikaalia oikea määrä 1 litran suuruiseen mittapulloon, josta liuos kaadettiin lasipulloon kuvan 51 mukaan.



Kuva 51. *Liuoksen valmistusvälineet*

Laboratorio-olosuhteissa suoritettussa kemiallisessa altistuksessa suoritettiin altistamalla membraanit pesukemikaaleille korotetussa lämpötilassa. Membraanit huuhdeltiin huolellisesti ionivaihdetulla vedellä, jotta ainakin osa pinnalla olevasta säilöntäaineesta (glyseroli) saatiin irtoamaan. Tämän jälkeen membraanit ja välikappaleet aseteltiin polypropeenista valmistettuihin näyteastioihin kuvan 52 mukaan.

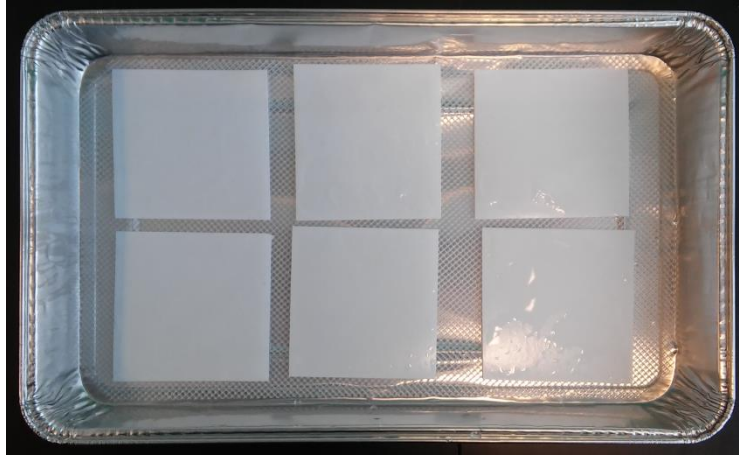


Kuva 52. *Näytteiden valmistelu*

Membraaninäytteiden ja välikappaleiden asettamisen jälkeen näytekuppeihin kaadettiin laimennettua pesuliuosta 350 ml. Kupit suljettiin ja asetettiin lämpökaappiin korotettuun lämpötilaan.

Varsinaisen kemiallisen vanhennuksen jälkeen näytteet huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, jonka jälkeen ne asetettiin ionivaihdettuun veteen likoamaan tunnin ajaksi korotettuun lämpötilaan. Ylimääräinen huuhtelu tehtiin, jotta välttyttäisiin tutkimuksia hait-

taavilta pesuainejäämiltä näytteissä. Liuotuksen jälkeen näytteet huuhdeltiin vielä kerran ja asetettiin kuivumaan alumiinivuokiin polypropeeniverkon päälle (kuva 53).



Kuva 53. Membraaninäytteiden kuivatus

Näytteitä kuivattiin lämpökaapissa 30 °C lämpötilassa 2 vuorokautta, jotta mittauksia haittaava kosteus saatiin eliminoidua.

8. TULOKSET JA TARKASTELU

Tutkimuksissa huomioitiin sekä membraanien pinta- että taustamateriaalien kemiallinen kestävyys. Membraanin pintamateriaalin ominaisuudet määrittävät suodatuskyvyn ja suodatustehokkuuden. Taustamateriaali toimii pintamateriaalin tukikerroksena ja estää mekaanisen kuormituksen aiheuttamat muutokset. Tästä syystä sekä pinta- että taustamateriaali ovat tärkeässä osassa membraanin toiminnallisuuden ja elinkaaren kannalta. [11; 13]

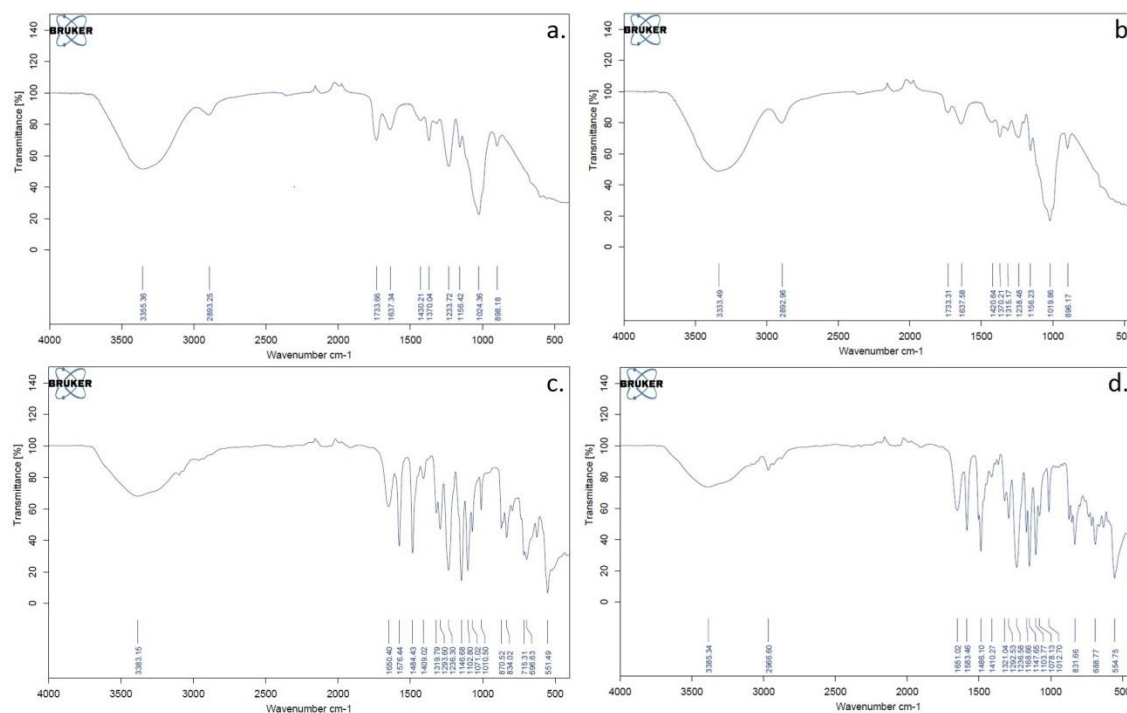
Tutkimusosuus jakautuu viiteen osaan tutkimusmenetelmien perusteella. Jokaisen näyte-erän tutkimukset aloitettiin IR-spektroskopialla (vaihe 1). IR-spektroskopia tehtiin kosteille näytteille, jotta kuivumisen aiheuttamat muutokset voitiin poissulkea. Vaiheessa 2 suoritettiin visuaalinen tarkastelu sekä kosteille, että kuivatuille näytteille. Ensimmäisen tarkastelun jälkeen näytteet kuivattiin inkubaattorissa, jota seurasi toinen tarkastelu. Menettelyn avulla havainnoitiin muutoksia pinta- ja taustamateriaalin makrorakenteessa, sekä arvioitiin kuivumisen aiheuttamia muutoksia. Silmämääräisen tarkastelun jälkeen mitattiin näytteiden kontaktikulmat (vaihe 3). Menetelmän avulla tutkittiin muutoksia membraanien hydrofiilisudessa. Kontaktikulmamittauksia seurasi pyyhkäisyelektronimikroskopia (vaihe 4), jonka avulla havainnoitiin pinnan mikrorakennetta. Lopuksi tutkittiin kemiallisesti altistettujen membraanien termisiä ominaisuuksia differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin avulla (vaihe 5). Menetelmän avulla tutkittiin membraanien termisiä ominaisuuksia.

8.1 Vaihe 1 (FTIR)

Tutkimukset aloitettiin tekemällä FTIR-mittaukset kemiallisesti altistetuille näytteille sekä referenssinäytteille. Mittaukset suoritettiin Bruker Optics Tensor 27 laitteistolla hyödyntäen timanttikiteellä varustettua ATR-yksikköä. Yksittäinen mittaus koostui 128 skannauksesta. Jokaisesta näytepisteestä tehtiin kolme rinnakkaista mittausta pinta- ja taustamateriaalista. Näytteet mitattiin välittömästi kemiallista altistusta seuranneen huuhtelun jälkeen. Ensimmäisen näytesarjan yhteydessä valmistettiin myös referenssinäytteet. Tutkimus perustui vertailevaan analyysiin referenssinäytteiden ja kemiallisesti altistettujen näytteiden välillä. Vertaamalla tutkittuja näytteitä referenssinäytteisiin voitiin havainnoida mahdollisia muutoksia IR-spektrin piikkien sijainnissa, intensiteetissä ja todeta mahdollisten uusien piikkien esiintyminen. Mitatut näytepisteet on esitetty taulukossa 11.

8.1.1 Pintamateriaali

Tutkimuksen alkuvaiheessa ei tarkkaan tiedetty membraanien materiaalikoostumuksia, minkä takia ne selvitettiin ennen vertailevaa tutkimusta. Kuvassa 54 on esitetty jokaisesta tutkitusta näyttemateriaalista referenssinäytteet.



Kuva 54. Referenssinäytteet: a) selluloosa-asetatti, b) regeneroitu selluloosa, c) polyeetterisulfoni ja d) polysulfoni

Kuvassa 55 a on esitetty selluloosa-asetatin referenssinäytteen IR-spektri, jota on liuotettu ionivaihdetussa vedessä korotetussa lämpötilassa. Taulukossa 12 on esitetty selluloosa-asetatin IR-spektrin intensiteettipiikkejä kuvaavat funktionaaliset ryhmät.

Taulukko 12. Selluloosa-asetatin IR-spektrin tulkinta [106-109]

Aaltoluku (cm ⁻¹)	Funktionaalinen ryhmä
3355	OH venytysvärähtely
2893	C–H asymmetrinen venytysvärähtely
1733	C=O karbonyyli venytysvärähtely
1637	C=O karbonyyli venytysvärähtely/Absorboitunut vesi
1430	CH ₂ symmetrinen taivutusvärähtely
1370	C–O esteriryhmän venytysvärähtely
1233	C–O karboksyylihapon venytysvärähtely
1156	C–O–C asymmetrinen venytys
1024	C–O eetterisidoksen venytysvärähtely
898	C–O–C glykosidisidoksen venytysvärähtely

Selluloosa-asetaatin kemiallinen hajoaminen voi tapahtua usean eri mekanismin kautta. Reaktiot hapettavien pesuaineiden kanssa voivat johtaa uusien pääteryhmien muodostumiseen kemiallisten reaktioiden seurauksena. Muutokset havaitaan aaltolukujen 1733 cm^{-1} (C=O), 1430 cm^{-1} (CH_2) ja 1230 cm^{-1} (C–O- sidos) intensiteeteissä. [72] Hap-pamat olosuhteet voivat aiheuttaa $\beta(1-4)$ glukosididoksen katkeamisen, joka havaitaan IR-spektrissä aaltolukujen 1156 cm^{-1} ja 898 cm^{-1} muutoksina. [13] Erittäin emäksisissä olosuhteissa selluloosa-asetaatin tiedetään deasetyloituvan hydrolyysin seurauksena. [110] Deasetylaation seurauksena polymeerin pääketjuun kiinnittyneet asetaattiryhmät häviävät joko osittain tai kokonaan. Tämä havaitaan asetaattiryhmään liittyvien IR-spektrin piikkien, kuten 1733 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} ja 1233 cm^{-1} intensiteettien selkeänä heikkenemisenä tai häviämisenä. [13; 71; 111]

Kuvassa 55 b on regeneroidun selluloosan referenssinäytteen IR- spektri, joka vastaa osittain puhtaan selluloosan spektriä. Taulukossa 13 on esitetty regeneroidun selluloosan IR-spektrin intensiteettiä vastaavat funktionaaliset ryhmät.

Taulukko 13. Regeneroidun selluloosan IR-spektrin tulkinta. [35; 71]

Aaltoluku (cm^{-1})	Funktionaalinen ryhmä
3333	OH venytysvärähtely
2892	C–H asymmetrinen venytysvärähtely
1733	C=O venytysvärähtely
1637	OH absorboitunut taivutus
1420	CH_2 symmetrinen taivutusvärähtely
1370	C–H värähtely
1238	C–O värähtely
1156	C–O–C asymmetrinen venytys
1019	C–O eetterisidoksen venytysvärähtely
896	C–O–C glykosididoksen venytysvärähtely

Regeneroidun selluloosan hajoamismekanismit ovat osittain vastaavat kuin selluloosa-asetaatilla. Altistuminen erittäin happamille olosuhteille voi aiheuttaa myös regeneroidulla selluloosalla $\beta(1-4)$ glukosididoksen katkeamisen. Tämä havaittaisiin IR-spektrissä aaltolukujen 1156 cm^{-1} ja 898 cm^{-1} muutoksina. Hapettavissa olosuhteissa regeneroidun selluloosan hydroksidiryhmät voivat reagoida muodostaen uusia pääteryhmiä, jotka havaittaisiin uusien intensiteettiä piikkien muodostumisena.

Sekä selluloosa-asetaatilla, että regeneroidulla selluloosalla aaltoluvulla 1637 cm^{-1} esiintyvä intensiteettiä piikki johtuu pääasiassa materiaaliin absorboituneen veden hydroksidiryhmän taivutusvärähtelyistä. [71] Väite todettiin mittaamalla selluloosa-asetaatin ja regeneroidun selluloosan spektrit kuivatuista materiaaleista, jolloin kyseisen piikin intensiteetti oli selkeästi heikentynyt. Ainoat havaittavat muutokset kosteiden ja

kuivattujen näytteiden välillä tapahtuivat aaltoluvuilla $3355 - 3333\text{ cm}^{-1}$ ja 1637 cm^{-1} , jotka kuvaavat absorboituneet veden haihtumista materiaalista.

Kuvassa 55 c on polyeetterisulfonin referenssinäytteen IR-spektri. Polymeerin IR-spektri on huomattavasti selluloosa-asetaatia ja regeneroitua selluloosaa monimutkaisempi johtuen polyeetterisulfonin pääketjun toistuvan yksikön rakenteesta, aromaattisuudesta ja useista funktionaalisista ryhmistä. Taulukossa 14 on esitetty polyeetterisulfonin spektrin aaltolukuja vastaavat funktionaaliset ryhmät.

Taulukko 14. Polyeetterisulfonin IR-spektrin tulkinta. [67; 70; 112]

Aaltoluku (cm^{-1})	Funktionaalinen ryhmä
3383	OH venytysvärähtely
2923, 3068, 3095	Alifaattinen ja aromaattinen venytysvärähtely
1650	C=C venytysvärähtely
1576	C=C venytysvärähtely aromaattisessa renkaassa
1484	C–S venytysvärähtely
1409	C–H (CH_3) asymmetrinen värähtely
1319	C–SO ₂ –C asymmetrinen venytysvärähtely
1293	C–O–C venytysvärähtely (8 ja 84)
1236	C–O–C aryyli-O-aryyli asymmetrinen värähtely
1146	SO ₂ symmetrinen värähtely
1102	C–O venytysvärähtely/Aromaattinen
870–551	Aromaattinen sormenjälkialue

Polyeetterisulfonin kemiallisen hajoamisen aiheuttamat muutokset tapahtuvat yleensä makromolekyylin sulfoniryhmässä (SO₂), jolloin lopputuotteena syntyy uusia funktionaalisia ryhmiä. [13; 113] Tällöin muutokset IR-spektrissä havaitaan aaltolukujen 1484 cm^{-1} , 1319 cm^{-1} ja 1146 cm^{-1} intensiteetissä. Lisäksi uusien pääteryhmiä muodostumisen seurauksena voi syntyä uusia funktionaalisia ryhmiä, jotka havaitaan spektrissä uusina piikkeinä. [13] Esimerkiksi sulfonihapon muodostuminen havaitaan ylimääräisenä piikkinä aaltoluvulla 1032 cm^{-1} . [70] Tällöin tapahtuu samanaikaisesti aaltoluvun 1484 cm^{-1} intensiteetin heikkeneminen, mikä kuvaa polymeerin C–S- sidosta. [68] Lisäksi aaltoluvun 3275 cm^{-1} alapuolelle tulisi ilmaantua SO₃H- sidoksesta aiheutuvia venytysvärähdyksiä. Toisaalta P/PVP ja PS/PVP seoksissa aaltoluvulla 1032 cm^{-1} ilmaantuva piikki voi toisinaan ilmaista fenoliryhmän muodostumista sulfonihapon sijaan. [77]

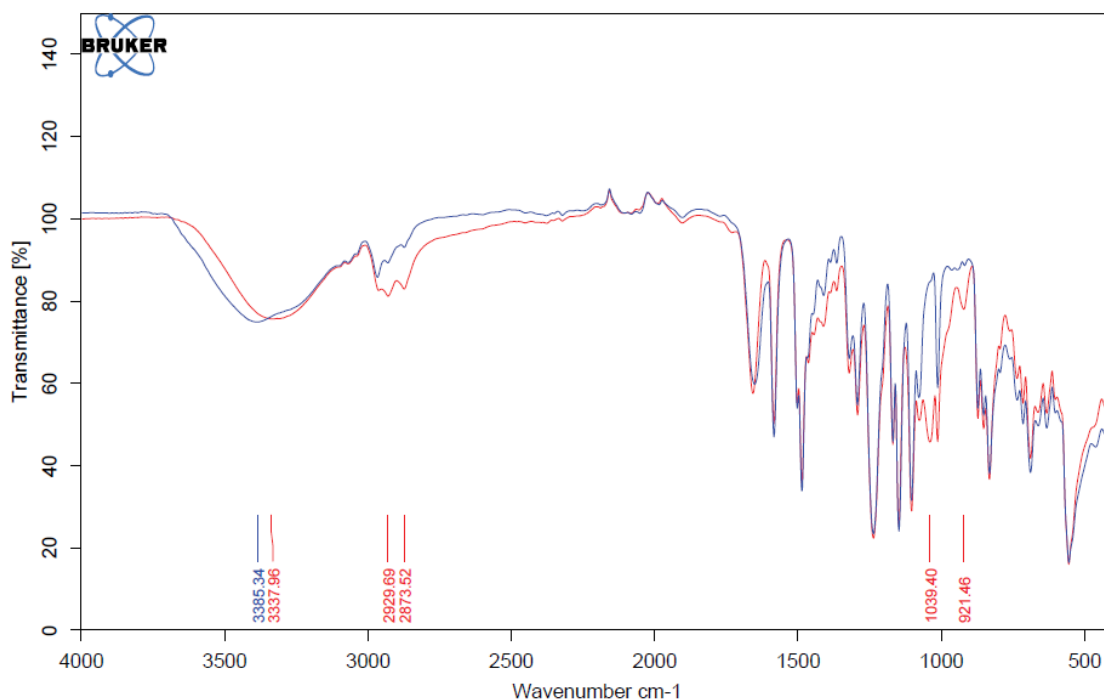
Polysulfonin IR-spektri hyvin samanlainen kuin polyeetterisulfonin, mikä johtuu polymeerin toistuvan yksikön rakenteen yhtäläisyyksistä. Taulukossa 15 on kuvattu polysulfonin aaltolukuja vastaavat funktionaaliset ryhmät.

Taulukko 15. Polysulfonin IR-spektrin tulkinta [69; 114; 115]

Aaltoluku (cm^{-1})	Funktionaalinen ryhmä
3385	OH venytysvärähtely
2966	C–H (CH_3) asymmetrinen värähtely
1651	C=C venytysvärähtely
1583	C=C venytysvärähtely aromaattisessa renkaassa
1486	C=C venytysvärähtely aromaattisessa renkaassa
1410	C–H (CH_3) asymmetrinen värähtely
1321	C–SO ₂ –C asymmetrinen venytysvärähtely
1292	SO ₂ asymmetrinen venytysvärähtely
1236	C–O–C aryyli-O-aryyli asymmetrinen värähtely
1168	SO ₂ symmetrinen värähtely
1147	SO ₂ symmetrinen värähtely
1078, 1012	C–C alifaattinen ja/tai C–H aromaattinen taivutus- ja keinuntavärähtely
831, 688	C–H keinuntavärähtely

Polyeetterisulfonin ja polysulfonin yhtäläisistä rakennepiirteistä johtuen myös spektrin aaltolukuja vastaavat funktionaaliset ryhmät ovat lähes täysin samat. Suurimmat erot havaitaan aaltoluvun 2990 cm^{-1} kohdalla, joka kuvaa polysulfonin pääketjussa esiintyvän metyyli-ryhmän (CH_3) värähtelyjä. Polyeetterisulfonilla aaltolukujen 1146 cm^{-1} ja 1236 cm^{-1} intensiteetit ovat hieman suuremmat, mikä todennäköisesti johtuu polyeetterisulfonin polymeeriketjun suuremmasta sulfoni- ja eetterisidosten määrästä. Polysulfonilla kemiallinen hajoaminen tapahtuu polymeerin pääketjun sulfoniryhmässä. Muutokset havaitaan aaltolukujen 1147 cm^{-1} , 1168 cm^{-1} , 1292 cm^{-1} ja 1321 cm^{-1} intensiteettien selkeinä muutoksina ja uusien pääteryhmien muodostumisena. [13] Polyeetterisulfonin tapaan sulfonaattiryhmän muodostuminen kemiallisen hajoamisen seurauksena havaitaan uutena intensiteetti-peakkinä aaltoluvulla 1032 cm^{-1} . [69]

Membraanien säilyvyyden parantamiseksi käytetty glyseroli oli havaittavissa IR- spektreistä (kuva 55). Kuvassa sininen käyrä on ionivaihdetussa vedessä liotettu polysulfonimembraanin referenssinäyte ja punainen käsittelemätön polysulfonimembraani.

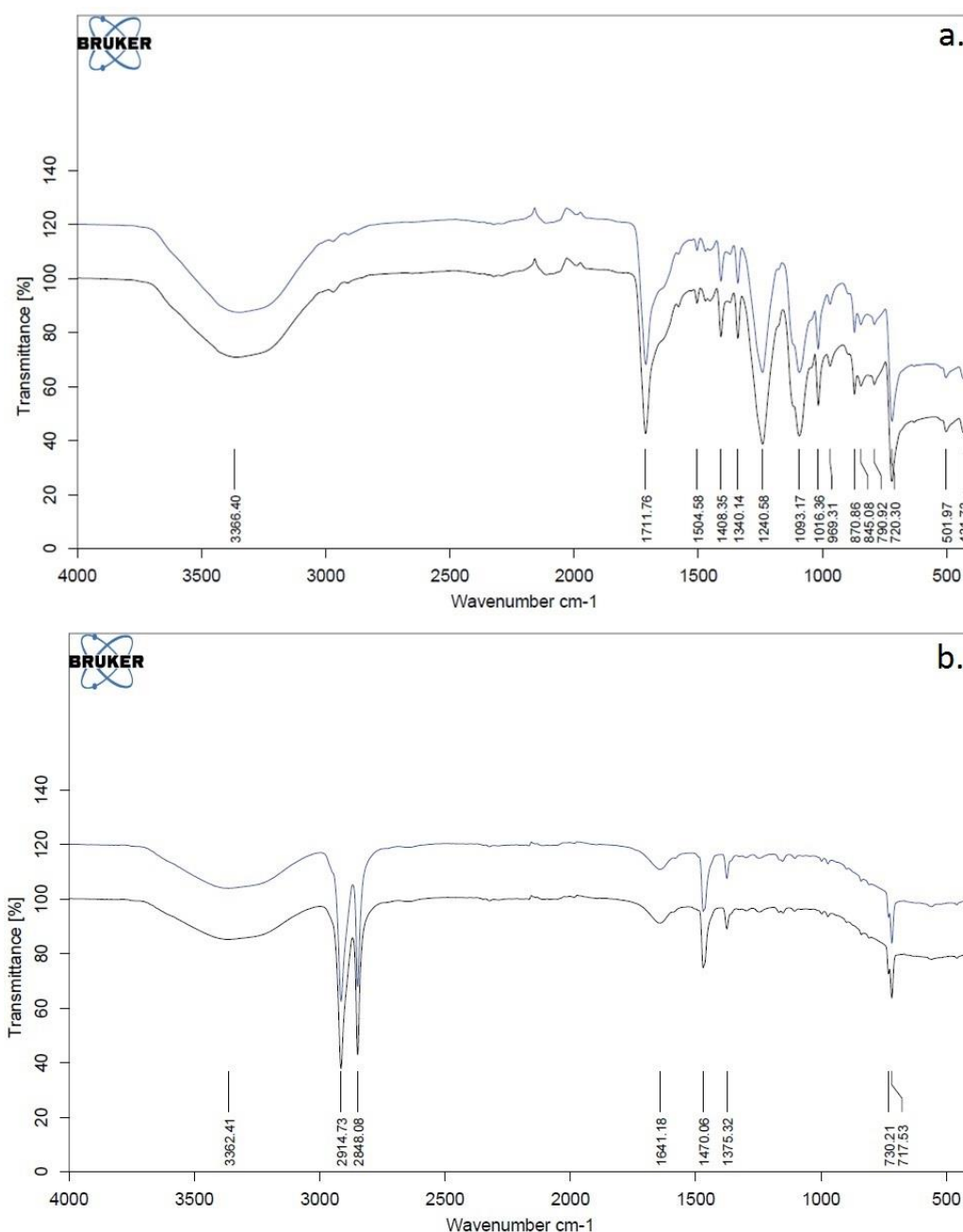


Kuva 55. *Polysulfoni Ref (sininen) ja polysulfoni uusi käsittelemätön (punainen)*

Kuvasta nähdään kaksi ylimääräistä piikkiä aaltoluvuilla 1039 cm^{-1} ja 921 cm^{-1} verrattaessa ionivaihdetussa vedessä liotettuun näytteeseen. Piikit kuvaavat glyserolin C–O-värähtelyjä. Lisäksi kuvasta havaitaan aaltolukujen 2929 cm^{-1} ja 2873 cm^{-1} voimistuminen, mikä johtuu glyserolin C–H-värähtelyistä. Glyseroli liukenee veteen hyvin poollisen luonteensa vuoksi, mikä selittää intensiteettiinkin katoamisen tutkituista näytteistä. [67; 116]

8.1.2 Taustamateriaali

Pintamateriaalin IR-spektrin lisäksi mitattiin myös taustamateriaalien spektrit. Ennen tutkimuksen aloittamista ei vielä tarkkaan tiedetty membraanien taustamateriaalien koostumuksia. IR-mittausten perusteella saatiin lisätietoa pääkomponenteista vertaamalla spektriä tunnettujen materiaalin spektreihin. Membraanien taustamateriaalien spektrit on esitetty kuvassa 56.



Kuva 56. Membraanien taustamateriaalit: a) Selluloosa-asetatti (ylempi) ja regeneroitu selluloosa (alempi), b) Polyeetterisulfoni (ylempi) ja polysulfoni (alempi)

Kuvan 56a spektrin perusteella nähdään selluloosa-asetaatin ja regeneroidun selluloosan taustamateriaalin olevan polyetylenitereftalaattia (PET). Piikki 1714 cm^{-1} kuvaa tereftaalihapon esterin C=O- sidoksen venytysvärähtelyä, 1240 cm^{-1} C–C–O- sidoksen asymmetristä värähtelyä ja 1093 cm^{-1} O–C–C- sidoksen venytysvärähtelyä. Piikki 720 cm^{-1} kuvaa aromaattisten rakenteiden C–H- sidosten huojuntavärähtelyä. [117] Polyeteenitereftalaatin tiedetään hajoavan monomeereikseen erittäin konsentroiduissa alkaalisissa liuoksissa hydrolyysin seurauksena. Reaktion seurauksena aaltolukujen 1711 , 1408 , 1340 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} ja 1093 cm^{-1} intensiteetit heikkenevät tai häviävät kokonaan hydrolyysin seurauksena. [67] Lisäksi PET:n hajotessa voi hajoamisen sivutuotteena syntyä karboksyylihappoa, joka ilmenee OH- sidoksen spektrialueen (3366 cm^{-1}) intensiteetin voimistumisena. [118]

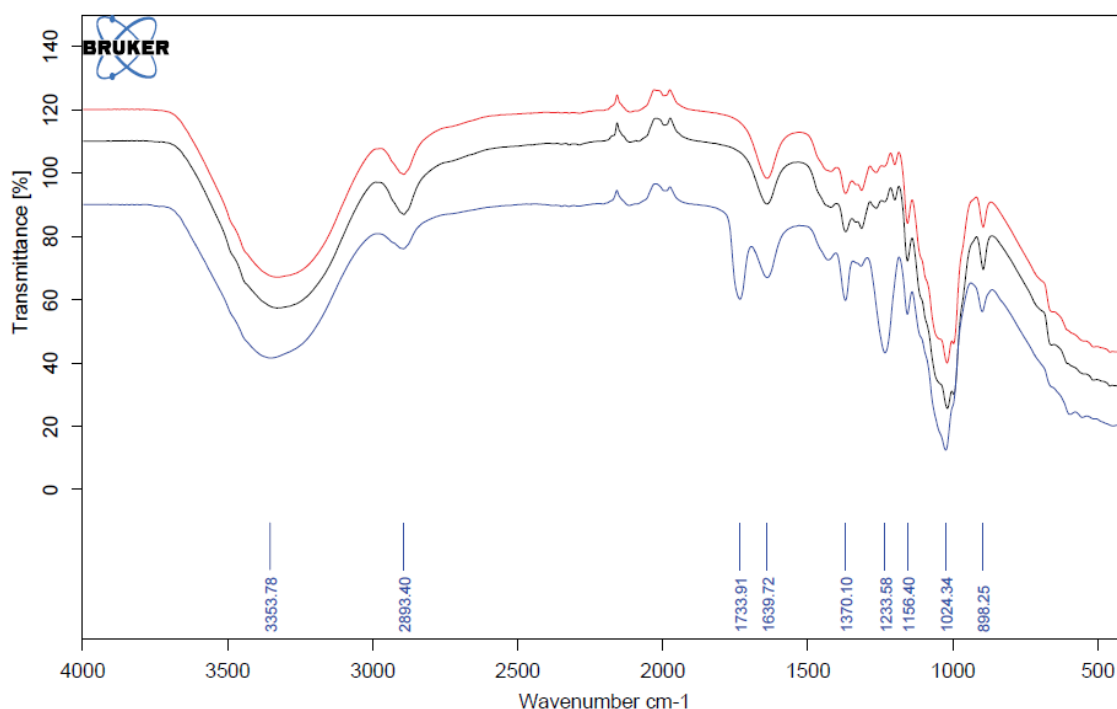
Kuvassa 56b piikki 2914 cm^{-1} kuvaa polymeerin pääketjun hiilen ja vedyn välisten sidosten asymmetristä venytysvärähtelyä ja 2848 cm^{-1} vastaavasti symmetristä venytysvärähtelyä. Piikki 1471 cm^{-1} kuvaa C–H- sidosten välistä saksivärähtelyä (Scissor bend) ja aaltoluvulla 1375 cm^{-1} esiintyvä piikki CH_3 - sidoksen symmetristä taivutusvärähtelyä. [67; 118] Tulosten perusteella ei voida olla täysin varmoja P- ja PS- membraanien taustamateriaalin koostumuksesta, sillä näytteiden spektrit ovat lähes vastaavat polyeteenin spektrin kanssa. Aikaisempien tutkimusten perusteella tiedetään polyeteenin ja polypropeenin seoksia käytettävän membraanien taustamateriaalina. Polymeerien molekyyliarakenteen samankaltaisuuden takia erot IR- spektrissä ovat hyvin pienet. Lähes ainoat erot ovat aaltoluvuilla 2950 cm^{-1} ja 1375 cm^{-1} olevat piikit, jotka kuvaavat C–H- sidoksen värähtelyä sekä metyyliiryhmän symmetristä värähtelyä. Kuvassa 56 b nähdään intensiteetti- ja aaltoluvulla 1375 cm^{-1} , joka viittaa polypropeeniin. Toisaalta aaltoluvun 3000 cm^{-1} alapuolella esiintyvät piikit viittaavat polyeteenin rakenteeseen. Tutkimuksen perusteella ei voida olla täysin varmoja taustamateriaalin koostumuksesta. [67]

8.1.3 Havainnot

Kemiallisten vanhennusten vaikutuksia tutkittiin vertaamalla altistettujen näytteiden ja referenssinäytteiden piikkien intensiteettejä, piikkien sijoittumista sekä mahdollisten uusien piikkien syntymistä. Lisäksi arvioitiin vanhennusajan ja liuoksen konsentraation vaikutuksia. Membraanin kestäessä kemiallisessa altistuksessa suurimman käytetyn pesuainekonsentraation ja pisimmän altistusajan muuttumattomana, voitiin materiaalin todeta kestävän myös pienemmät konsentraatiot ja lyhyemmät altistusajat.

SELLULOOSA-ASETAATTI

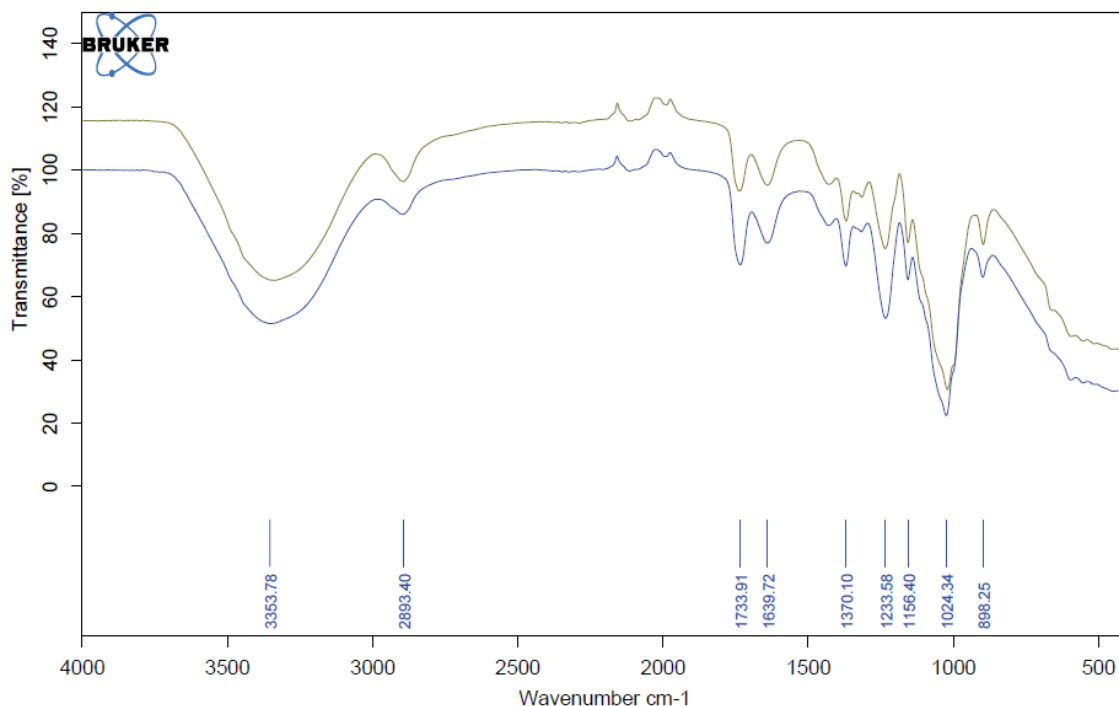
Selluloosa-asetaatilla havaitaan erittäin alkaalisissa olosuhteissa tapahtuvan spektrissä muutoksia (kuva 57). Kuvassa on esitetty pitkän kemiallisen altistuksen vaikutukset pesuaineilla 1 ja 2.



Kuva 57. Selluloosa-asetatti Ref (sininen), PA1 (musta) ja PA2 (punainen). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Kuvan sininen käyrä edustaa referenssinäytettä, musta PA1 altistusta ja punainen PA2 altistusta. Kuvasta nähdään kemiallisesti altistettujen näytteiden spektreissä poikkeamat aaltoluvuilla 1733 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} ja 1233 cm^{-1} verrattaessa referenssinäytteeseen. Kuten aiemmin todettiin, aaltoluku 1733 cm^{-1} edustaa karbonyylin ($\text{C}=\text{O}$) venytysvärähtelyä, 1370 cm^{-1} esteriryhmän venytysvärähtelyä ($\text{C}-\text{O}$) ja 1233 cm^{-1} karboksyylihapon ($\text{C}-\text{O}$) venytysvärähtelyä. Intensiteettiipiikit viittaavat polymeerin asetaattiryhmään. Niiden heikkeneminen ja osittainen katoaminen voivat todennäköisesti liittyä hydrolyysin aiheuttamaan deasetylaatioon. Vastaava ilmiö havaittiin myös CA-membraaneilla lyhytaikaisessa altistuksessa PA1 ja PA2 käytetyn konsentraation ollessa matala. Tämän perusteella deasetylaatio ei ole täysin verrannollinen altistusaikaan vaan alkaliteettiin. PA1 ja PA2 valmistettujen liuosten pH vaihteli 11,7–12,7 välillä, joka kemiallisen kestävyys taulukon (liite 1) mukaan ylittää selluloosa-asetatin käyttöalueen. Ionivaihdetun veden luonteen vuoksi pesuaineiden puskurointikyky nostaa liuoksen pH:n selluloosa-asetatin käyttöalueen yläpäähän. Tämän takia pH-alueen 10–11 tutkiminen laboratoriolosuhteissa PA1 ja PA2:lla osoittautui hankalaksi.

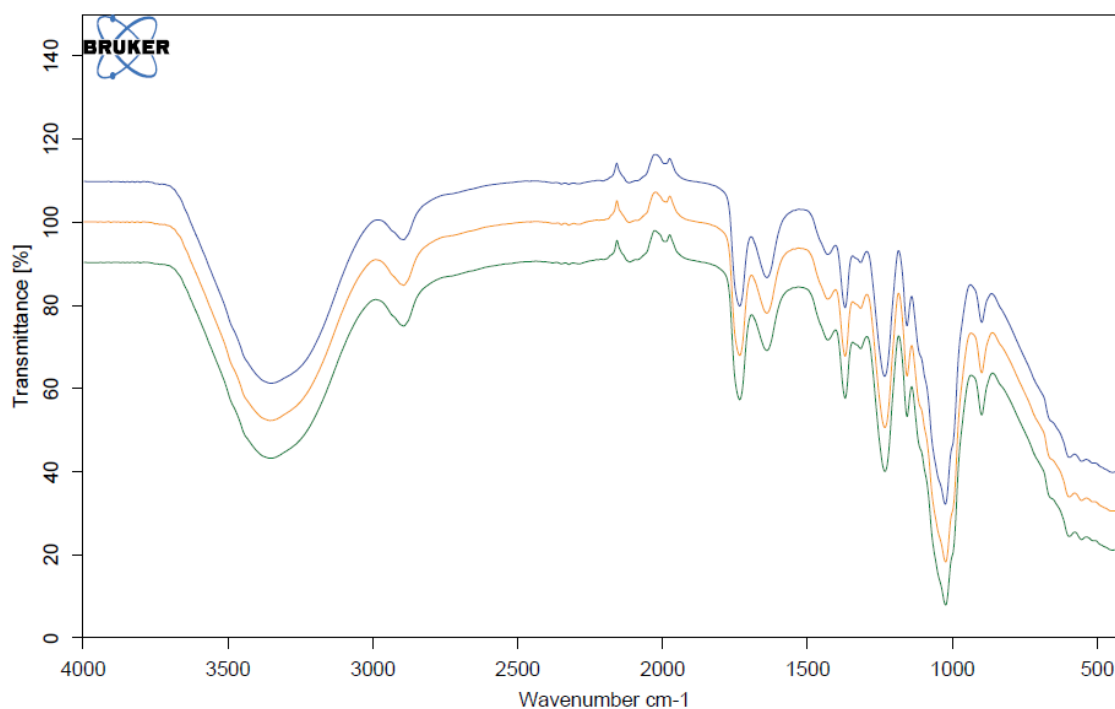
Edellä mainittua väittämää pH:n vaikutuksesta selluloosa-asetatin mikrorakenteen muutoksiin tukee myös PA3:lla saatu tulos. Pinta-aktiivisiin komponentteihin perustuvan lievästi emäksisen PA3:sta valmistetun liuoksen pH oli 9,7 konsentraation ollessa korkea. Kuvasta 58 nähdään altistetun CA-membraanin IR-spektri.



Kuva 58. Selluloosa-asetaatti. Ref (sininen) ja PA3 (harmaa). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Aaltolukujen 1733 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} ja 1156 cm^{-1} intensiteettien muutokset ovat huomattavasti vähäisempiä verrattaessa PA1 ja PA2 tapahtuneisiin muutoksiin. Tämä osoittaa alkaalisen pesuliuoksen pH:n olevan merkittävin tekijä selluloosa-asetaatin asetaattiryhmissä tapahtuvaan hydrolyysiin. Ilmiö voitaisiin todeta suorittamalla PA1 ja PA2 altistukset selkeästi pH 12 alapuolella. Ionivaihdetun veden luonteen vuoksi pesuainekonsentraatio jäisi erittäin matalaksi, minkä takia tulokset eivät olisi verrattavissa teollisuuden järjestelmiin. Liuoksen pH:n vaikutuksen lisäksi voidaan olettaa PA1–3 pinta-aktiivisten komponenttien soveltuvan hyvin todennäköisesti CA- membraaneille. Näiden väitteiden perusteella voidaan todeta PA1 ja PA2 hyödyntämisen olevan mahdollista selluloosapohjaisten membraanien kemiallisessa puhdistamisessa. Tämä edellyttää lisätutkimuksia oikean konsentraation ja alkaliteetin selvittämiseksi. Tutkimusten mukaan altistusajan ja konsentraation avulla kiihdytetty vanheneminen ei täysin simuloi membraanien olosuhteita tehdasympäristössä. Nopeutetun kemiallisen altistuksen on todettu joissakin tapauksissa vaurioittavan membraaneja todellisuutta nopeammin. [13] Tämä tulee ottaa huomioon selluloosa-asetaatin vaurioanalyysissa.

Happopesuaineilla tehdyissä altistuksissa ei havaittu vastaavaa CA- membraanien rakenteen hajoamista. Pitkäaikainen altistus PA4 ja PA5 ei aiheuttanut muutoksia spektrissä kuten kuvasta 59 on nähtävissä.

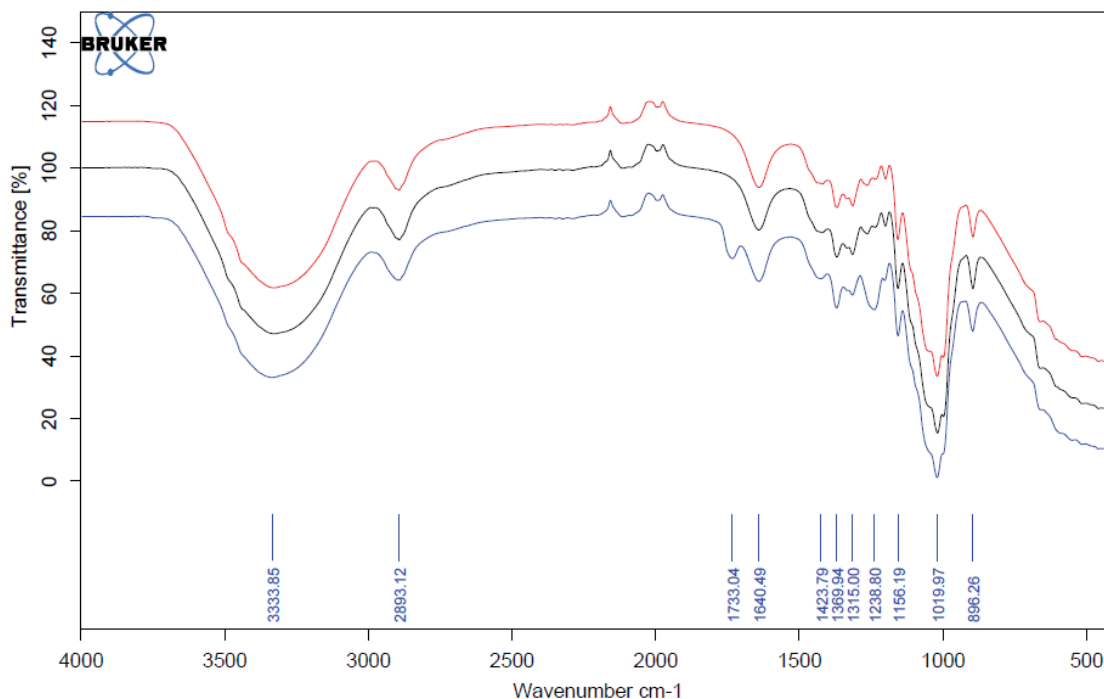


Kuva 59. Selluloosa-asetaatti Ref (sininen), PA4 (oranssi) ja PA5 (vihreä). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

PA4 ja PA5 altistettujen CA- membraanien spektri on täysin identtinen referenssinäytteen spektrin kanssa. Tämän perusteella voidaan todeta pesuaineiden soveltuvan selluloosa-asetaatille jopa erittäin puskuroituina liuoksina. Molemmilla kemikaaleilla saavutettiin pH 1,7 hyödynnettäessä korkea konsentraatiota. Liitteen 1 mukaan jopa suurempien konsentraatioiden hyödyntäminen saattaa olla mahdollista.

REGENEROITU SELLULOOSA

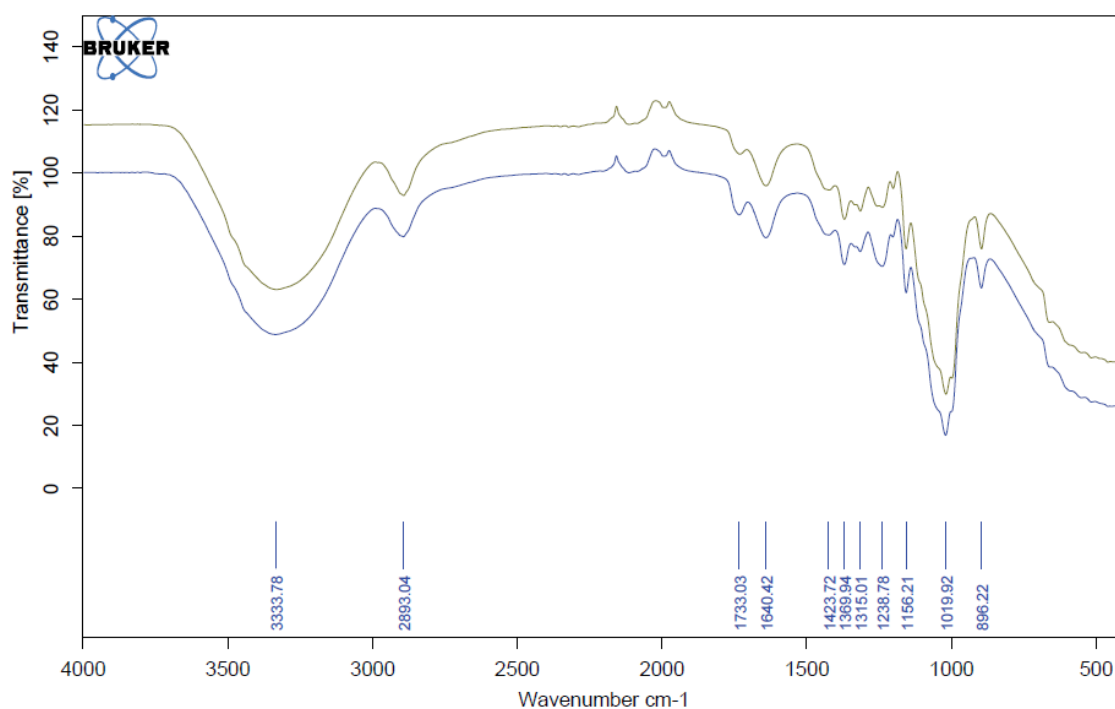
RC-membraaneilla tulokset olivat lähes täysin vastaavat kuin CA- membraaneilla. PA1 ja PA2 altistetuilla RC- membraaneilla havaittiin muutoksia IR- spektrissä. Aaltolukujen 1733 cm^{-1} ja 1238 cm^{-1} intensiteetti-peakit ovat hävinneet kokonaan pitkäaikaisen altistuksen aikana, kuten kuvasta 60 nähdään. Kuvassa sininen käyrä on pitkäaikaisen altistuksen referenssinäyte, musta käyrä PA1 altistettu membraani ja punainen käyrä PA2 altistettu membraani.



Kuva 60. Regeneroitu selluloosa Ref (sininen), PA1 (musta) ja PA2 (punainen). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Aaltoluvun 1238 cm^{-1} intensiteetti-peakin katoaminen viittaa C–O- sidoksen värähtelyjen heikentymiseen. Todennäköisesti ilmiö johtuu polymeerin C6- hiilen C–O-sidosten katkeamisesta, mikä johtaa polymeeriketjujen välisten vetysidosten heikkenemiseen. Aaltoluvulla 1733 cm^{-1} esiintyvä piikki viittaa hiilen ja hapen välisen kaksoissidoksen värähtelyihin, joita ei pitäisi esiintyä puhtaan regeneroidun selluloosan spektrissä. Todennäköisesti piikki on peräisin RC-membraanin valmistuksessa käytetystä lisäaineesta, jolla on pyritty vaikuttamaan materiaaliin ominaisuuksiin. Tämän tutkimuksen perusteella on lähes mahdotonta arvioida lisäaineen koostumusta ja sen vaikutusta RC- membraanin kemialliseen vanhenemiseen.

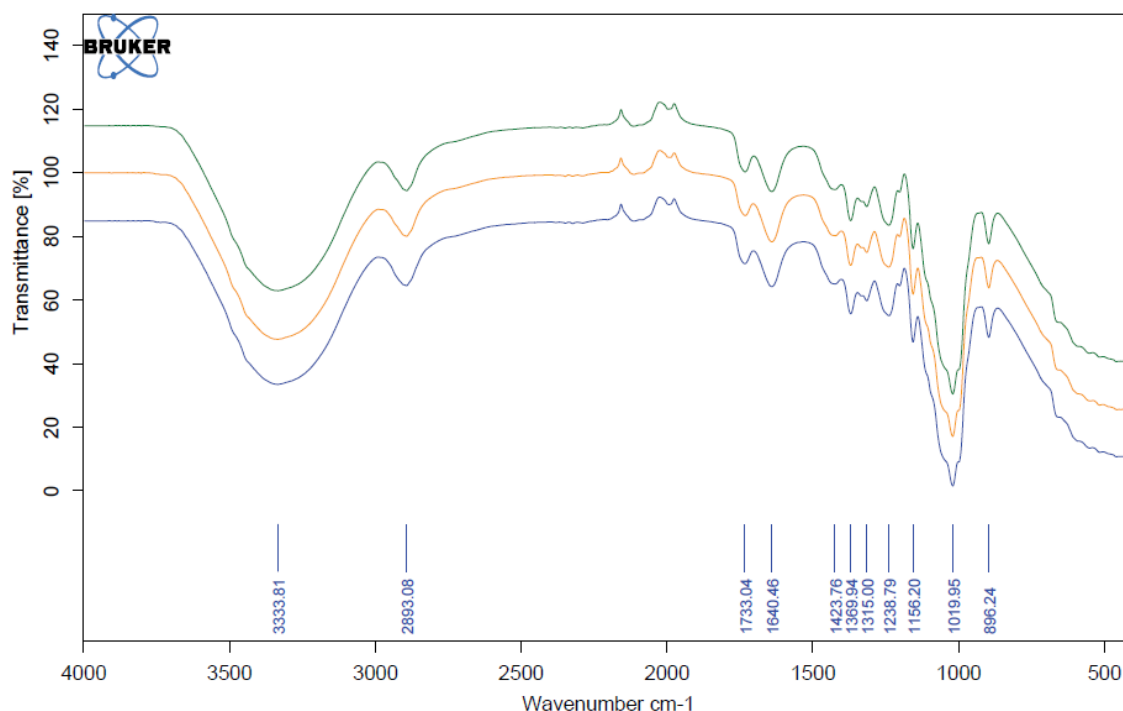
Selluloosa-asettiin tavoin myös RC- membraaneilla PA3:n aiheuttamat muutokset spektrissä ovat huomattavasti vähäisemmät kuin PA1 ja PA2 kohdalla. Kuvasta 61 nähdään aaltolukujen 1733 cm^{-1} ja 1238 cm^{-1} intensiteettien heikentyneen huomattavasti vähemmän PA3 tehdyssä altistuksessa.



Kuva 61. Regeneroitu selluloosa: Ref (sininen) ja PA3 (harmaa). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Ilmiö on lähes täysin vastaava kuin CA-membraanilla. Tämän perusteella voidaan hydrolyysin aiheuttaman kemiallisen vanhenemisen riippuvan liuoksen pH:sta CA- ja RC-membraaneilla. Oikean liuoskonsentraation ja alkaliteetin selvittämisen jälkeen PA1 ja PA2 hyödyntäminen on hyvin todennäköisesti mahdollista myös RC- membraaneille.

PA4 ja PA5 suoritettu pitkäaikainen altistus (korkea konsentraatio) ei aiheuttanut IR-spektroskopian mukaan muutoksia regeneroidun selluloosan funktionaalisissa ryhmissä. Kuvasta 62 nähdään kemiallisesti altistettujen näytteiden spektrien olevan identtiset referenssinäytteen kanssa.

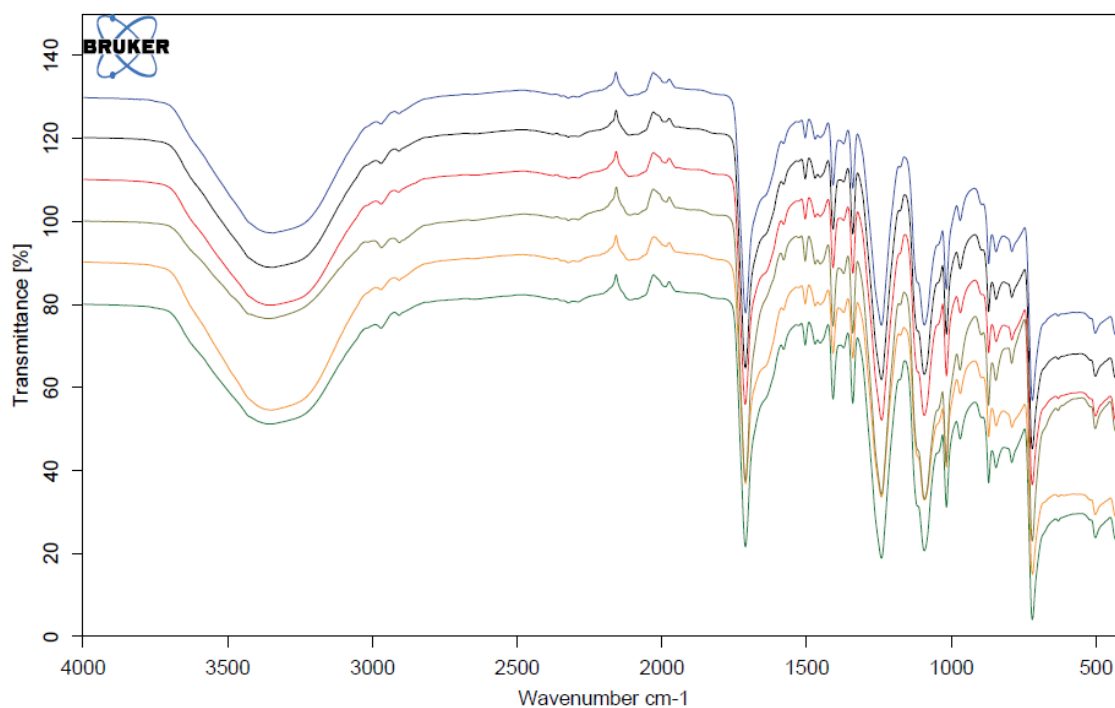


Kuva 62. Regeneroitu selluloosa Ref (sininen), PA4 (oranssi) ja PA5 (vihreä). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Tutkittujen näytteiden spektristä ei havaita viitteitä kemiallisesta hajoamisesta. Regeneroidun selluloosan kohdalla kemiallinen hajoaminen tapahtuisi happamissa olosuhteissa todennäköisesti β (1 \rightarrow 4) glykosidisidoksessa, joka havaittaisiin aaltolukujen 1156 cm^{-1} ja 896 cm^{-1} heikkenemisenä. [13]

SELLULOOSA-ASETAATIN JA REGENEROIDUN SELLULOOSAN TAUSTAMATERIAALI

Selluloosa-asettiin ja regeneroidun selluloosan taustamateriaaleissa ei havaita kemialliseen vanhenemiseen viittaavia muutoksia. Polyeteenitereftalaatin tiedetään hajoavan erittäin alkaalisissa olosuhteissa monomeereikseen hydrolyysin vaikutuksesta. [67] CA- ja RC-membraanien polyeteenitereftalaatista valmistettu tausta kesti altistukset kemiallisesta rakenteeltaan muuttumattomana (kuva 63). Kuvassa on verrattu CA-membraanin taustan kemiallisesti altistettuja näytteitä referenssinäytteeseen. Näytteet ylhäältä alaspäin lueteltuna Ref, PA1, PA2, PA3, PA4 ja PA5.

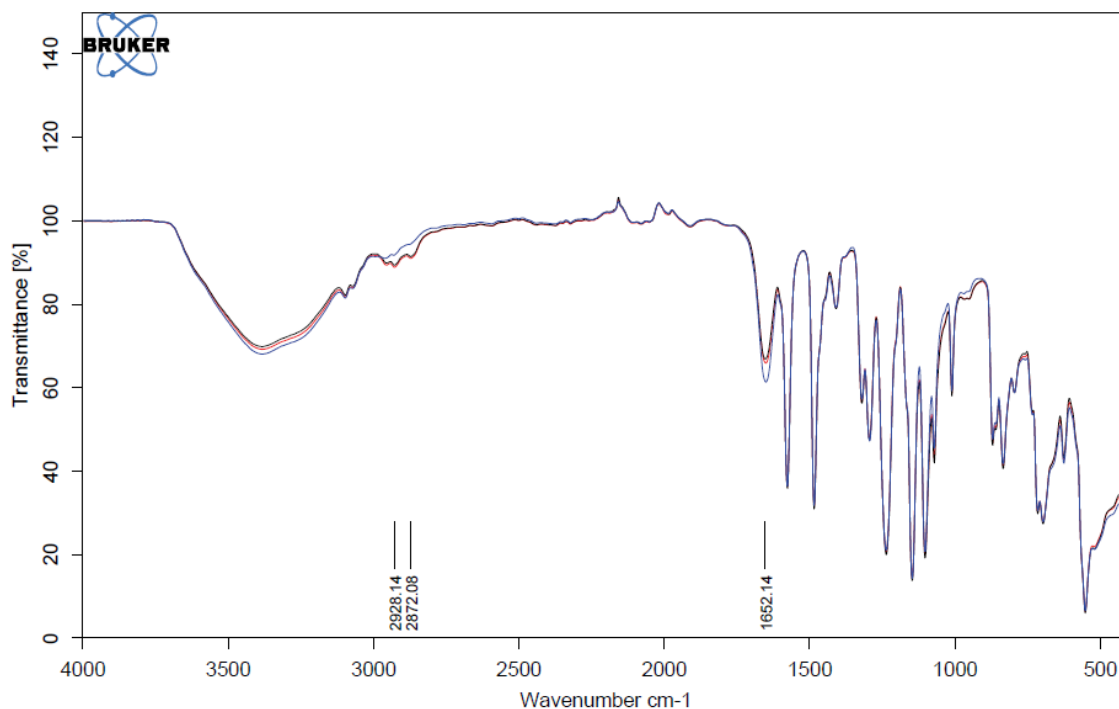


Kuva 63. *Selluloosa-asetaatin taustamateriaali Ref ja PA1-PA5. Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.*

Erittäin pienet erot käyrien välillä johtuvat näytteiden kosteudesta sekä materiaalien välisistä eroista. RC-membraanin taustamateriaalin mittausten tulokset ovat täysin vastaavat. Tutkimusten perusteella voidaan todeta CA- ja RC-membraanien taustamateriaalin kestävästi suoritettujen kemiallisten altistusten mikrorakenteeltaan muuttumattomina.

POLYEETTERISULFONI

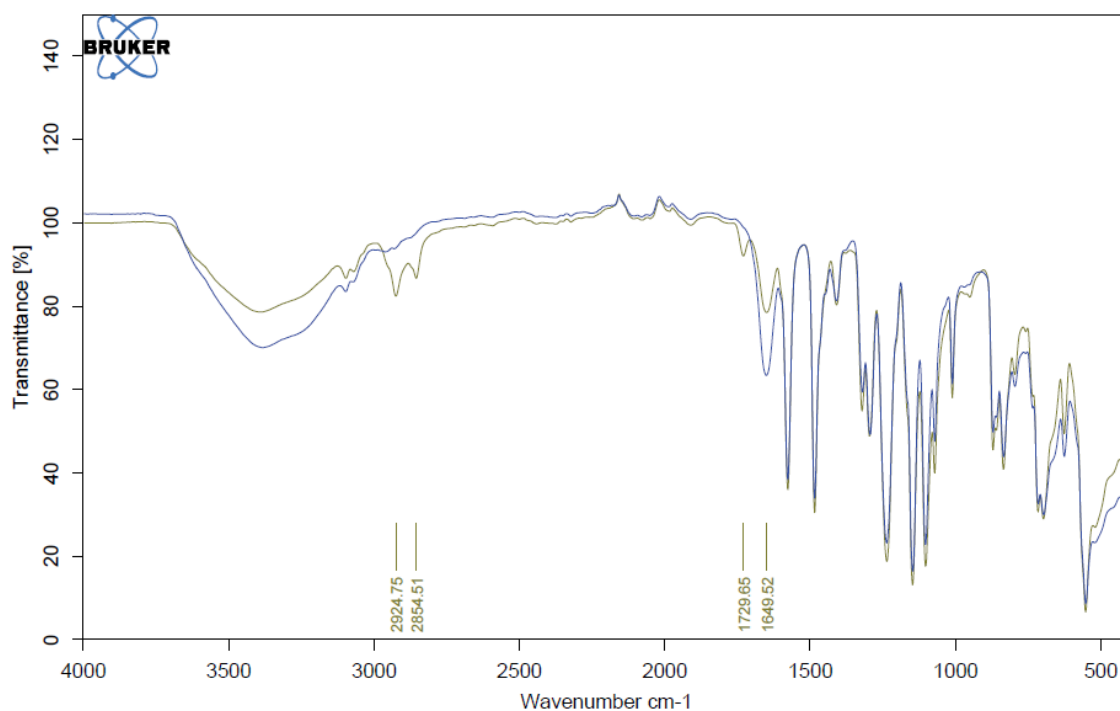
Polyeetterisulfonin IR-spektroskopiassa huomio keskittyy pääasiassa polymeerin pääketjun sulfonyyli- ja eetteriryhmiin, joissa kemialliset muutokset todennäköisesti tapahtuvat. Alkaalisilla pesuaineilla (PA1 ja PA2) tehdyt altistukset eivät aiheuttaneet membraanin mikrorakenteen hajoamista tai uusien funktionaalisten ryhmien syntymistä kuten kuvasta 64 havaitaan.



Kuva 64. Polyeetterisulfoni Ref (sininen), PA1 (musta) ja PA2 (punainen). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Ainoat muutokset altistettujen membraanien spektrissä tapahtuvat aaltoluilla 2928 cm^{-1} , 2872 cm^{-1} ja 1650 cm^{-1} . Näitä kohtia lukuun ottamatta käyrät ovat lähes identtiset. Spektrin aaltoluvulla 1650 cm^{-1} havaittava intensiteettiikki kuvaa C=C- sidoksen välistä venytysvärähtelyä, sekä hydroksidiryhmien värähtelyä. Muutoksia ei kuitenkaan havaita polymeeriketjun aromaattisia alueita kuvaavissa piikeissä aaltoluilla 1576 cm^{-1} ja 1484 cm^{-1} , jotka ovat sidoksissa piikin 1650 cm^{-1} värähtelyihin. Tämän perusteella voidaan todeta, ettei kemiallista vanhenemista tapahdu polymeerin rakenteessa. [78] Aaltoluilla 2928 cm^{-1} ja 2872 cm^{-1} ilmenevät muutokset kuvaavat todennäköisesti membraanin pinnalle jääneitä pesuainejäämiä.

Myös happamilla pesuaineilla (PA4 ja PA5) tehdyissä altistuksissa havaitaan vain erittäin pieniä muutoksia spektreissä, jotka viittaavat pesuainejäämiin ja mittauksessa tapahtuviin normaaleihin poikkeamiin (Liite 2). PA3:lla tehty altistus aiheuttaa muita pesuaineita suuremman vasteen aaltoluilla 2924 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} . Tämän lisäksi havaitaan pieni ylimääräinen piikki aaltoluvulla 1729 cm^{-1} (kuva 65).

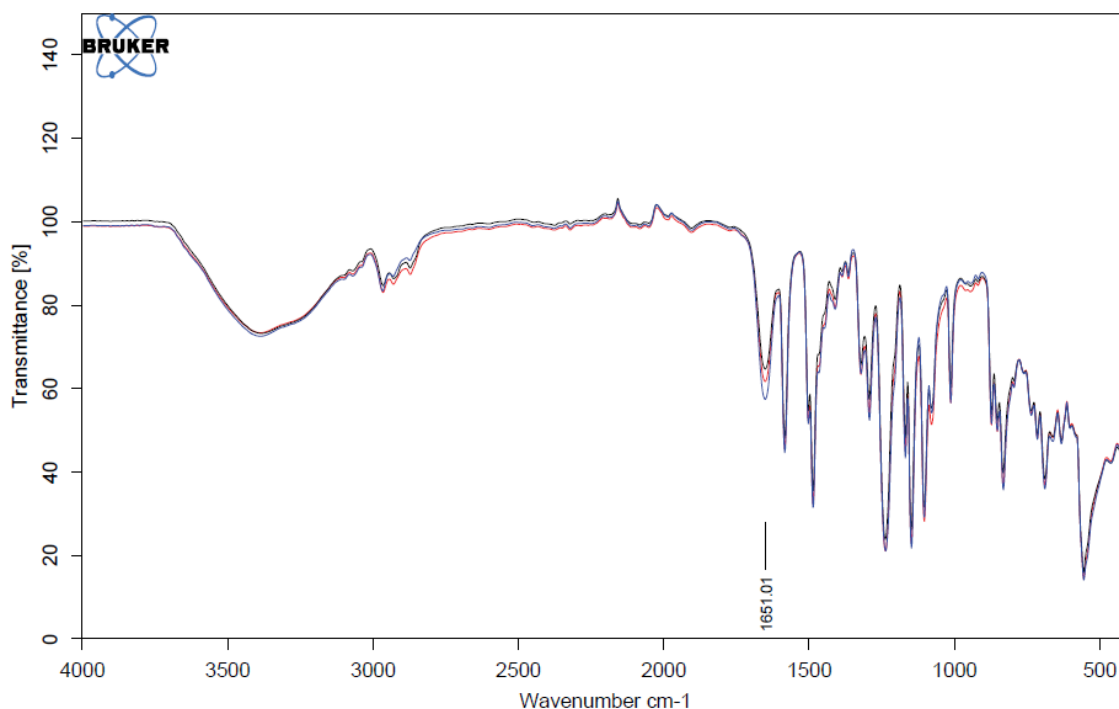


Kuva 65. Polyetterisulfoni. Ref (sininen) ja PA3 (harmaa). Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Spektrien perusteella ei havaita kemiallista hajoamista, joka ilmenisi sulfonyyli- ja eetteriryhmän intensiteetti- ja aaltoluvi-eroissa. Muiden tutkittujen näytteiden tapaan aaltoluvi-eroilla 2924 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} ja 1729 cm^{-1} esiintyvät piikit kuvaavat membraanin pinnan pesuainejäämiä. PA3 sisältämien pinta-aktiivisten komponenttien suuresta pitoisuudesta ja amfifiilisesta luonteesta johtuen niiden tarttuminen membraanien pinnalle on todennäköistä. Vastaava ilmiö havaitaan PA3 5% -liuoksella tehdyssä altistuksessa (liite 2). Ilmiö on vältettävissä riittävän tehokkaalla huuhtelulla.

POLYSULFONI

Polysulfonin IR-spektrien tulokset ovat vastaavat kuin polyetterisulfonilla. Pesuaineilla 1, 2, 4 ja 5 erot referenssinäytteen ja altistettujen näytteiden välillä ovat erittäin vähäiset. Ainoa erittäin pieni muutos spektrien välillä havaitaan aaltoluvun 1651 cm^{-1} intensiteetissä, kuten kuvasta 66 nähdään.

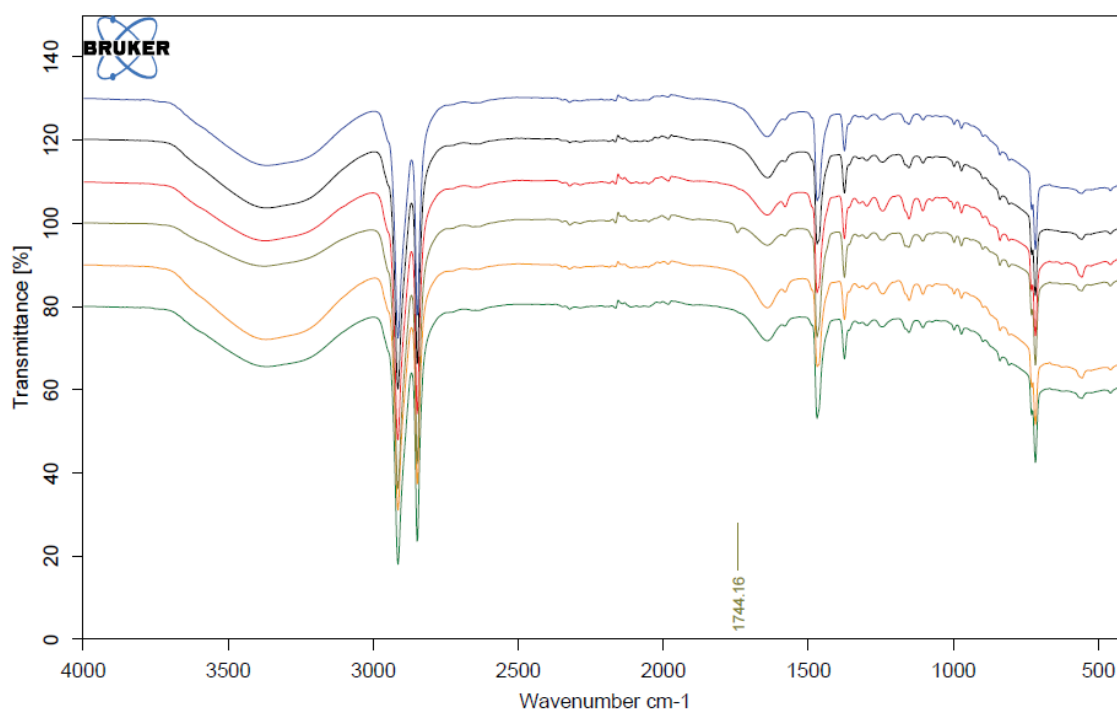


Kuva 66. Polysulfoni Ref ja PA1 ja PA2. Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Polyeetterisulfonin tapaan havaittu ero johtuu näytteen kosteudesta mittauksen aikana eli hydroksyyliyhymien värähtelystä. Spektreistä ei ole havaittavissa kemiallista vanhenemista. Myös polysulfonin kohdalla PA3 aiheutti ylimääräisen piikin aaltoluvulle 1732 cm^{-1} , sekä aaltolukujen 2926 cm^{-1} ja 2854 cm^{-1} voimistumisen. Myös tässä tapauksessa spektrissä havaittavat ylimääräiset piikit kuvaavat PA3:n pesuainejäämiä. Happamat pesuaineet eivät aiheuttaneet muutoksia membraanien spektreissä (Liite 2).

POLYEETTERISULFONIN JA POLYSULFONIN TAUSTAMATERIAALI

P- ja PS-membraanien pintamateriaalin tutkimisen lisäksi tarkasteltiin taustamateriaalin spektrissä tapahtuvia muutoksia. Aikaisempien tutkimusten mukaan polyteenistä ja polypropeenista valmistettujen taustamateriaalin tiedetään kestävän erittäin hyvin sekä alkalisia että happamia olosuhteita. [67] IR-spektroskopian avulla ei havaita kemialliseen vanhenemiseen viittaavia muutoksia kuten kuvasta 67 nähdään. Kuvassa on verrattu polyeetterisulfonimembraanin taustamateriaalia referenssinäytteeseen. Kuvassa ylin (sininen) käyrä edustaa pitkäaikaisen altistuksen referenssinäytettä, josta alaspäin lueteluna muut käyrät ovat PA1 → PA5 altistettuja näytteitä.



Kuva 67. Polyeetterisulfonin taustamateriaalin IR- spektrit. Pitkäaikainen altistus ja korkea konsentraatio.

Ainoa havaittava muutos on PA3:lla altistetun näytteen spektrissä ilmenevä pieni intensiteetti- ja aaltoluvulla 1744 cm^{-1} , joka aikaisempien tulosten tapaan kuvaa membraanin pinnan pesuainejäämiä. Vastaavat tulokset havaittiin polysulfonin taustamateriaalin kohdalla. IR-spektroskopia perusteella voidaan P- ja PS-membraanien taustamateriaalien kestävä tutkittujen pesuaineiden altistukset.

8.2 Vaihe 2 (Visuaalinen tarkastelu)

FTIR-spektroskopian jälkeen suoritettiin visuaalinen tarkastelu kosteille näytteille. Menettely toistettiin kuivatuille näytteille, jotta voitiin eritellä kuivumisen aiheuttamat muutokset membraaneissa. Visuaalisella tarkastelulla tutkittiin kemiallisen altistuksen vaikutuksia membraanien pinta- ja taustakerroksen makrorakenteessa ja kiillossa, sekä havaitsemaan mahdolliset värimuutokset, halkeamat sekä haurastumat.

Kosteiden näytteiden visuaalisessa tarkastelussa ei ole havaittavissa muutoksia pinta- tai taustakerroksen rakenteessa, värissä tai topografiassa. Tämän perusteella voidaan todeta, ettei membraaneissa synny kemiallisen altistuksen seurauksena makrotason vaurioita. Kuivumisen aiheuttamien muutosten havaitsemiseksi ja näytteen pintarakenteen tutkimiseksi näytteet kuivattiin lämpökaapissa 30 °C lämpötilassa 48 tunnin ajan. Kuivauksen seurauksena CA- ja RC- membraaneilla havaitaan tapahtuvan muutoksia suodattavassa pintamateriaalissa. Kuivumisen yhteydessä CA- ja RC- membraanit kiertyvät rullalle. Rullalle kiertyneiden näytteiden suoristuminen aiheuttaa pintamateriaalin hal-

keamisen sekä referenssinäytteillä, että kemiallisesti altistetuilla näytteillä kuten kuvasta 68 nähdään.



Kuva 68. Kuivatut CA- membraaninäytteet. Vasen Ref (pitkäaikainen altistus) ja oikea PA1 altistettu (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

Sama ilmiö toistuu kaikilla kuivatuilla CA-näytteillä huolimatta liuoksen konsentraatiosta, lämpötilasta tai altistusajasta. Koska ilmiö tapahtuu myös ionivaihdetussa vedessä liuotetuille referenssinäytteillä, voidaan hajoamisen todeta olevan riippumaton kemiallisesta altistuksesta. CA-membraaneilla kemiallisen altistuksen ei havaittu aiheuttaneen makrotason muutoksia membraaneissa referenssinäytteisiin nähden. Regeneroidulla selluloosalla pintarakenteen hajoaminen on huomattavasti voimakkaampaa kuten kuvasta 69 nähdään.



Kuva 69. Kuivatut RC- membraaninäytteet. Vasen Ref (pitkäaikainen altistus) ja oikea PA1 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

Kuvan 69 referenssinäytteen (vasen) pintarakenne on hajonnut kuivumisen seurauksena. PA1 käsitellyssä näytteessä pintamateriaali on vaurioitunut referenssinäytettä enemmän, sillä pintamateriaali on osittain irronnut taustamateriaalista näytteen reuna-alueelta. Alkaalisille pesukemikaaleille altistetuilla näytteillä pintamateriaalin makrotason vauriot olivat referenssinäytteitä suuremmat. Lisäksi RC- membraaneilla havaittiin altistusajan ja konsentraation kasvattamisen lisäävän hieman pintamateriaalissa havaittavia vaurioita. Happamille pesuaineille altistetuissa näytteissä ei silmämääräiset havaita muutoksia

referenssinäytteisiin verrattuna. Myöskään konsentraatio ja altistusaika eivät vaikuta makrotason vaurioihin happamilla pesuaineilla.

Huomiot tukevat CA- ja RC- membraanien IR- spektroskopian tuloksia, joiden mukaan membraaneissa tapahtuu mikrotason muutoksia konsentroiduissa alkaalisissa liuksissa. Visuaalisen tarkastelun perusteella voidaan alkaalisten liuosten konsentraation ja sitä kautta pH:n vaikuttavan myös makrotasolla havaittavan pintamateriaalin kemialliseen hajoamiseen RC-membraaneilla. Lisäksi visuaalisen tarkastelun huomiot osoittavat etteivät tutkitut happamat pesuaineet aiheuta muutoksia CA- ja RC-membraaneissa, kuten IR-mittausten perusteella todettiin.

Polyeetterisulfoni- ja polysulfonimembraaneissa ei havaita muutoksia kemiallisten altistusten seurauksena. Molempien materiaalien näytteet vastaavat visuaalisesti täysin referenssinäytteitä kuten kuvasta 70 nähdään.

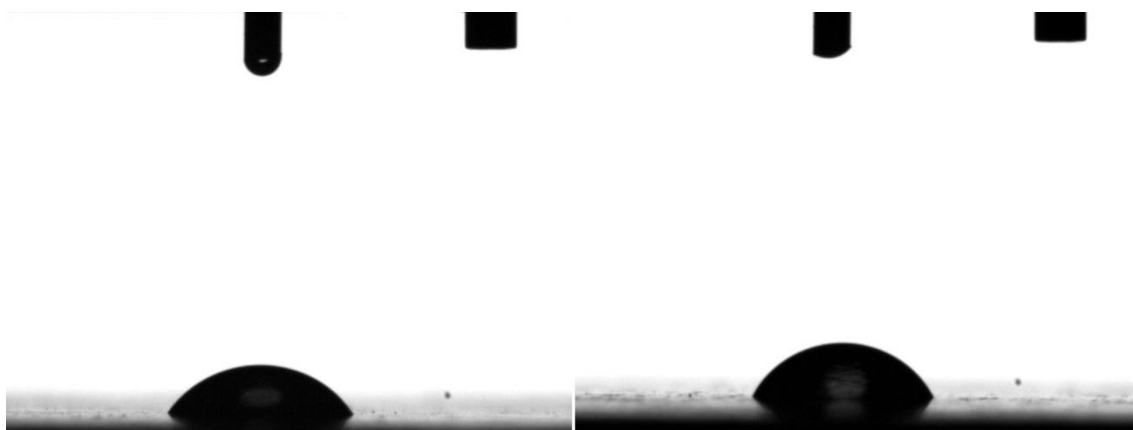


Kuva 70. Polyeetterisulfonin (ylempi) ja polysulfonin (alempi) pintarakenne kuivaamisen jälkeen. Vasen Ref (pitkäaikainen altistus) ja oikea PA1 altistettu (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

Visuaalisessa tarkastelussa ei havaita muutoksia altistettujen membraaninäytteiden pinnan tai taustan morfologiassa, mikä tukee IR-spektroskopiasta saatuja tuloksia. Myös visuaaliset tarkastelut osoittavat polyeetterisulfonin ja polysulfonin kestävän alkaalisten ja happamien pesuaineiden altistukset.

8.3 Vaihe 3 (Kontaktikulmamittaus)

Visuaalisen tarkastelun jälkeen suoritettiin kontaktikulmamittaukset membraanien pintaominaisuuksien tutkimiseksi. Mittaukset suoritettiin KSV CAM 200- laitteistolla, joka hyödyntää sessile drop -menetelmää. Käytetty pisarakoko oli 2 μl ja odotusaika pisaran pudottamisen ja kuvan ottamisen välissä 3 sekuntia. Odotusaika valittiin siten, että näytteelle annosteltu pisara asettui lopulliseen muotoonsa ennen kuvan ottamista. Jokaisesta näytepisteestä tutkittiin kolme rinnakkaista näytettä. Näytteille annosteltiin noin 10–12 pisaran sarja, joista kontaktikulman keskiarvo laskettiin. Kuvassa 71 on esitetty havainnekuva kontaktikulmamittauksen suorittamisesta.



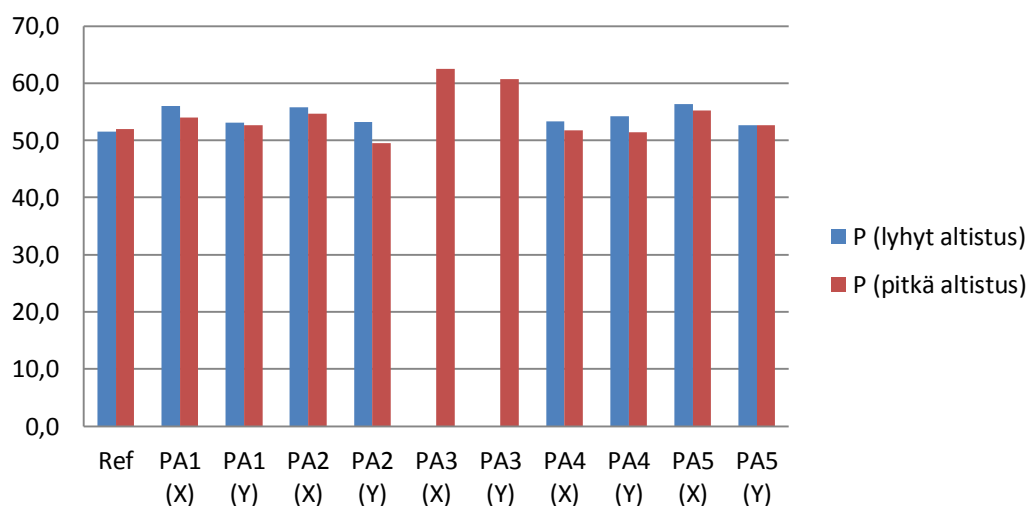
Kuva 71. Polyeetterisulfonin (vasen) ja polysulfonin (oikea) kontaktikulmamittauksen havainnekuva.

CA- ja RC-membraanien kontaktikulman mittaaminen ei ollut mahdollista materiaalin hajoamisesta johtuen. Kontaktikulman referenssiarvojen mittaaminen täysin neutraalisista CA- ja RC-membraaneista ei onnistunut. CA- ja RC- membraanien hydrofiilisen luonteen takia näytteelle annostellut pisarat imeytyivät lähes välittömästi membraanien pinnalle. Erittäin suuren hajonnan takia ei saatu vertailukelpoisia tuloksia. Ilmiön perusteella voidaan kuitenkin todeta CA- ja RC- membraanien olevan huomattavasti P- ja PS- membraaneja hydrofiilisempia. P- ja PS- membraaneista kontaktikulmat mitattiin jokaisesta näytepisteestä. PA3 suoritettujen 36 tunnin altistuksen mittaustulokset puuttuvat, sillä PA1 ja PA2 tutkimusten jälkeen tiedettiin liuoksen pH:n olevan suurin tekijä kemiallisessa vanhenemisessa. Tämän perusteella oletettiin heikosti emäksisen PA3:n aiheuttamien muutosten olevan lähes riippumaton altistusajasta. Taulukossa 16 on esitetty kontaktikulmamittausten keskiarvot.

Taulukko 16. *Membraanien kontaktikulmien keskiarvot*

NÄYTE	P (lyhytaikainen)	P (pitkäaikainen)	PS (lyhytaikainen)	PS (pitkäaikainen)
Ref	51,5°	52,0°	66,1°	63,8°
PA1 (matala til-%)	56,0°	54,0°	65,1°	63,0°
PA1 (korkea til-%)	53,1°	52,6°	61,9°	62,3°
PA2 (matala til-%)	55,8°	54,7°	72,5°	63,8°
PA2 (korkea til-%)	53,2°	49,5°	62,4°	61,8°
PA3 (matala til-%)	–	62,5°	–	59,2°
PA3 (korkea til-%)	–	60,7°	–	64,2°
PA4 (matala til-%)	53,3°	51,8°	61,4°	60,8°
PA4 (korkea til-%)	54,2°	51,4°	60,2°	60,7°
PA5 (matala til-%)	56,3	55,2	64,6	59,8
PA5 (korkea til-%)	52,6	52,6	62,5	60,2

Taulukosta nähdään polyeetterisulfonin olevan luonteeltaan polysulfonia hieman hydrofiilisempi. Tämä on nähtävissä myös kuvista 72 ja 73. Kontaktikulmamittausten mukaan polyeetterisulfoni on luonteeltaan hydrofiilisen ja hydrofobisen materiaalin rajoilla. Polyeetterisulfoni on mittausten mukaan luonteeltaan hydrofobinen, jos raja-arvona pidetään 50° kulmaa. [12; 52] Taulukon 17 perusteella tehdystä kuvasta 72 nähdään polyeetterisulfonin mittaustulosten keskinäisten erojen olevan hyvin pienet.

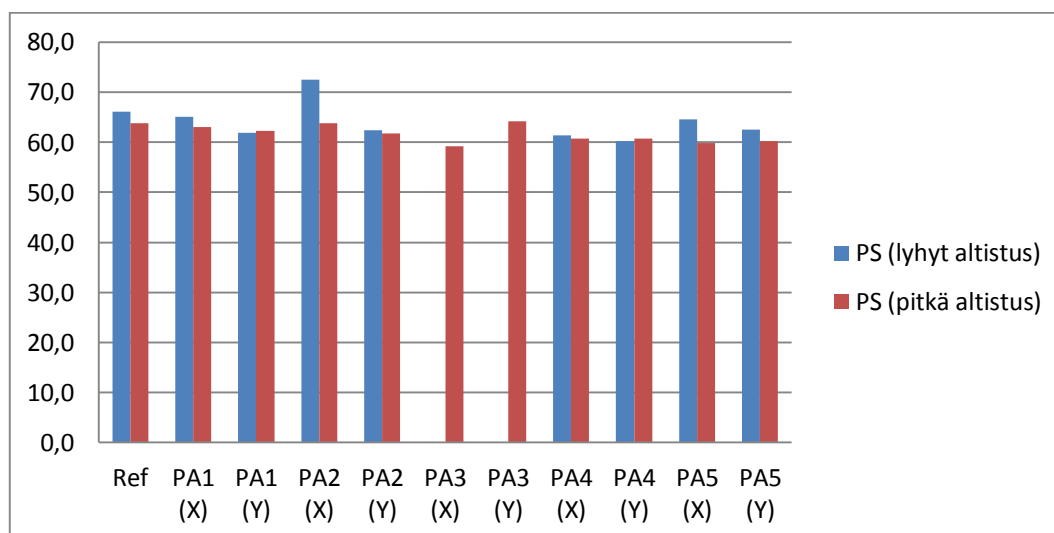
**Kuva 72.** *Polyeetterisulfonin kontaktikulmat (°). X on matala konsentraatio ja Y on korkea konsentraatio.*

Pesuaineille 1, 2, 4 ja 5 altistetuilla näytteillä mittaustulokset ovat lähes vastaavat referenssinäytteisiin nähden. Pitkäaikaisessa altistuksessa ero referenssinäytteeseen nähden vaihtelee noin $\pm 3^\circ$ välillä. Lyhytaikaisessa altistuksessa vaihtelu on hieman suurempi, mutta ei merkittävä. Näin pienet erot johtuvat todennäköisesti mittausrvirheistä ja materiaaliroista. Esimerkiksi PA2 suoritettua pitkäaikaisessa altistuksessa matala konsent-

raatio suurensi kontaktikulmaa ja korkea konsentraatio altistus pienensi sitä. Ilmiö ei ole yksinään selitettävissä muutoksilla membraanin pintarakenteessa, vaikka joissakin tilanteissa PES- membraanien hydrofiilisuus voi lisääntyä alkaalisen altistuksen seurauksena materiaalin elektroninluovutuskyvyn takia. [67]

Polyeetterisulfonin kontaktikulmamittausten ainoa selkeä poikkeus havaitaan PA3:lla altistettujen näytteiden kontaktikulmassa. Altistuksen seurauksena näytteiden hydrofobisuus on lisääntynyt referenssinäytteisiin nähden, toisin kuin muissa näytepisteissä. Kontaktikulman kasvaminen on tässä tilanteessa selitettävissä membraanin pinnalle jääneillä pesuainejäämillä, mikä on havaittavissa myös IR- spektroskopian tuloksista (Liite 2). Tutkimusten mukaan pinta- aktiivisia komponentteja sisältävät pesuaineet voivat lisätä membraanien hydrofobisuutta. Ilmiö on vältettävissä huolellisella ja riittävän tehokkaalla huuhtelulla pesutapahtuman jälkeen. [11; 119] Tässäkin tapauksessa altistuksen jälkeinen huuhtelu ei ole ollut riittävän tehokas. Tämä on nähtävissä vertaamalla PA3 eri vahvuisten liuosten näytepisteiden kontaktikulmien eroa. Korkeassa konsentraatiossa altistetuilla membraaneilla kontaktikulma on pienempi, vaikka pinta-aktiivisten komponenttien konsentraatio liuoksessa on suurempi. Tulos osoittaa pesutapahtuman jälkeisen huuhtelun vaikutuksen membraanin pintaominaisuuksiin.

Hieman hydrofobisemman polysulfonin tulokset ovat lähes vastaavat. Taulukon 17 perusteella tehdystä kuvasta 73 nähdään polysulfonin kontaktikulmamittausten tulosten erojen olevan erittäin pienet tutkittujen näytteiden välillä.



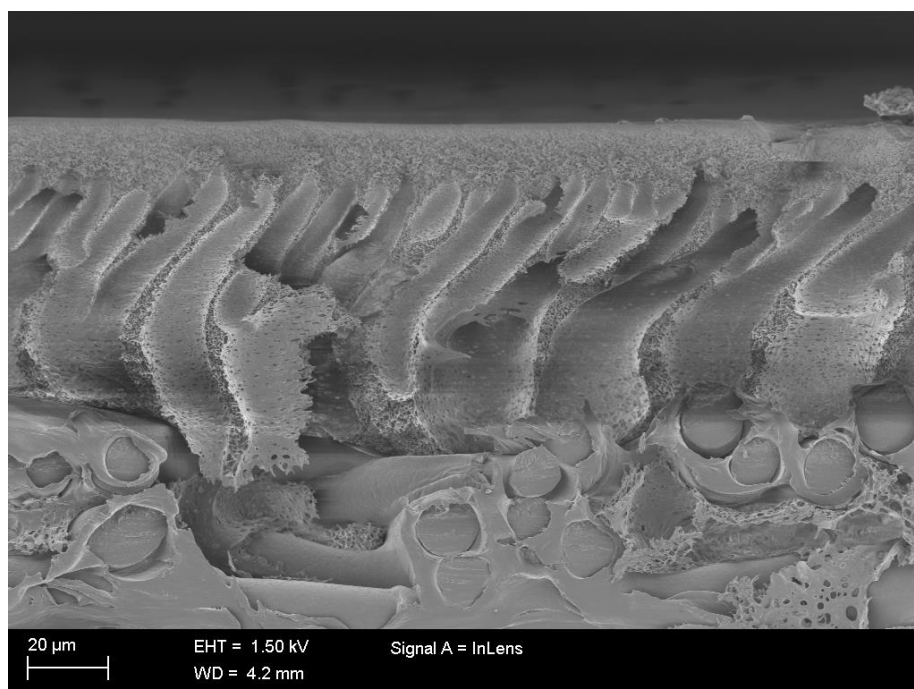
Kuva 73. Polysulfonin kontaktikulmat (°). X on matala konsentraatio ja Y on korkea konsentraatio

Ainoan poikkeuksen muodostaa PA2 (matala konsentraatio) tehty pitkäaikainen altistus, joka on selkeästi muita mittaustuloksia suurempi. Vastaavaa kontaktikulman kasvua ei havaita muissa mittauksissa. Tämä osoittaa poikkeavan tuloksen johtuvan todennäköisesti mittausvirheestä, materiaaliroista tai näytteenvalmistuksessa tapahtuneesta virheestä. Todennäköisesti kyse ei kuitenkaan ole pesuainejäämistä, sillä IR-

spektroskopiassa ei havaita poikkeavuuksia spektreissä (Liite 2). Mittaustuloksissa ei havaita eroja, jotka viittaisivat polysulfonimembraanin kemialliseen vanhenemiseen ja pintarakenteen muuttumiseen. Aiempien tutkimusten perusteella tiedetään kontaktikulmamittauksen tulosten vaihtelevan mittauspisteestä riippuen membraanin pintarakenteen ja pinnankarheuden mukaan. Laadullisten erojen takia eri valmistuserien välillä tulokset voivat vaihdella hieman mittauspisteestä ja membraanien valmistuserästä riippuen. Tämän takia muutaman asteen heitto mittaustuloksissa ei ole todiste pintaominaisuuksien muutoksista. [40]

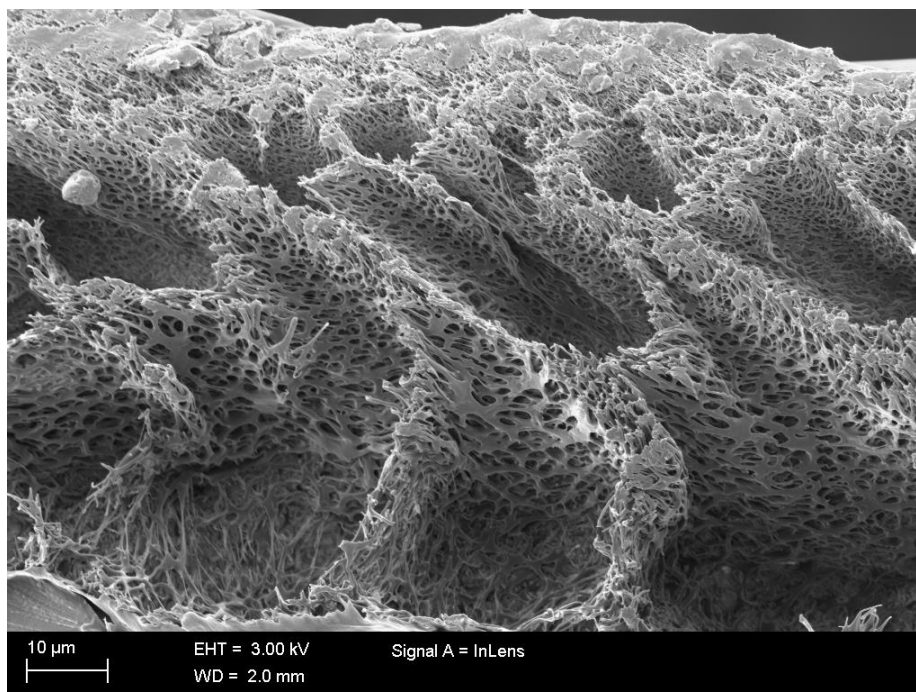
8.4 Vaihe 4 (SEM)

Kontaktikulmamittauksen jälkeen tutkittiin membraanien pintarakennetta pyyhkäisyelektronimikroskopian avulla. Tavoitteena oli selvittää kemiallisen altistuksen aiheuttamia muutoksia membraanien pintarakenteen topografiassa ja poikkileikkeen huokosissa. Kuvat otettiin Zeiss ULTRAplus pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, jolla saavutetaan 1,0 nm resoluutio 15 kV jännite. Laite hyödyntää SE-, EsB, AsB, Everhart-Thornley ja STEM- detektoreja. Pyyhkäisyelektronimikroskopian tavoitteena oli tutkia membraanin pintarakenteen lisäksi myös poikkileikkeitä. Vertailukelpoisten poikkileikenäytteiden valmistaminen osoittautui erittäin haastavaksi, minkä takia niitä ei voitu hyödyntää tutkimuksessa lukuisista yrityksistä huolimatta. Toisinaan poikkileikkeen valmistaminen onnistui, jolloin kuvasta saatiin erittäin tarkka. Kuvassa 74 on esitetty PA2 altistetun polyeetterisulfonimembraanin pintarakenne.



Kuva 74. Polyeetterisulfonimembraanin poikkileikkaus (PA2, pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

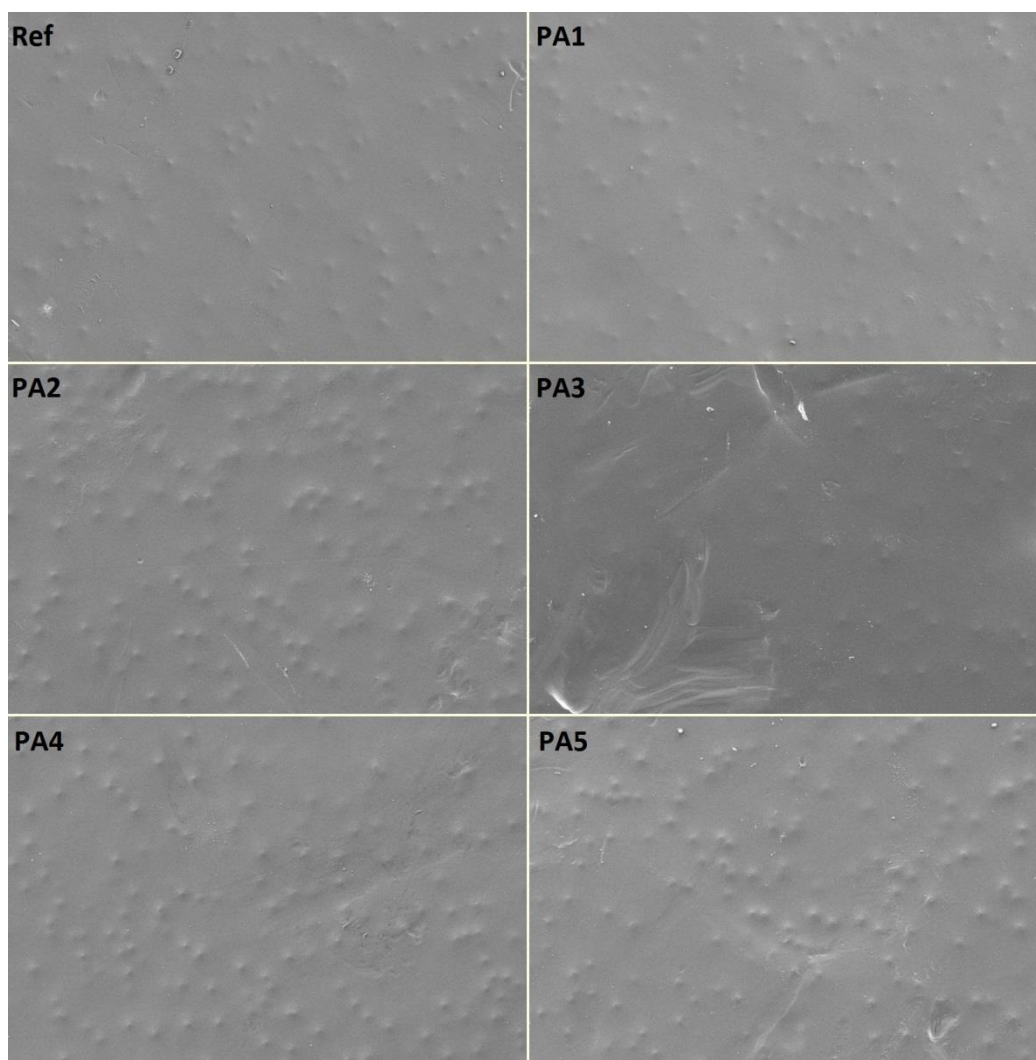
Kuvasta nähdään selkeästi tiiviimpi huokoinen pintamateriaali, jonka alapuolella on sormimainen huokosrakenne. Membraanin pintakerrosta tukee kuitumainen taustamateriaali, joka on nähtävissä kuvan alaosassa. Polysulfonin pintarakenne oli lähes vastaava kuin polyeetterisulfonilla. Kuvassa 75 on esitetty PA1 altistettu polysulfonimembraani.



Kuva 75. Polysulfonimembraanin pintarakenne (PA1, pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

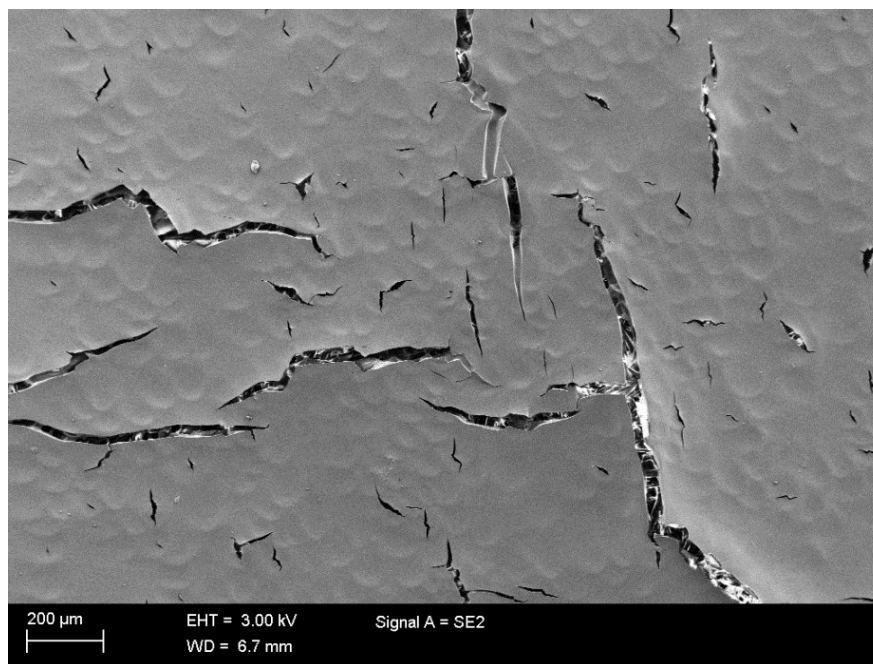
Kuvasta on nähtävissä vastaava tiiviimpi huokoinen pintamateriaali, jonka alapuolella on sormimainen huokosrakenne. Erot kuvaan 74 verrattaessa johtuvat pääasiassa kuvauksulmasta ja poikkileikkeen epätasaisesta leikkauspinnasta. Kuvasta nähdään huokosrakenteen säilyneen muuttumattomana, mikä on osoitus membraanin kemiallisesta kestävydestä.

Pyyhkäisylektronimikroskopia keskittyi membraanien pinnan tutkimiseen. Näytteistä etsittiin kemialliseen hajoamiseen viittaavia muutoksia vertaamalla altistettuja näytteitä referenssinäytteisiin. Kuvassa 76 on esitetty polyeetterisulfonimembraanin referenssinäyte, sekä pesuaineille 1–5 altistettut näytteet.



Kuva 76. Polyetterisulfonin pinnan SEM- kuvat. Ref ja PA1–5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

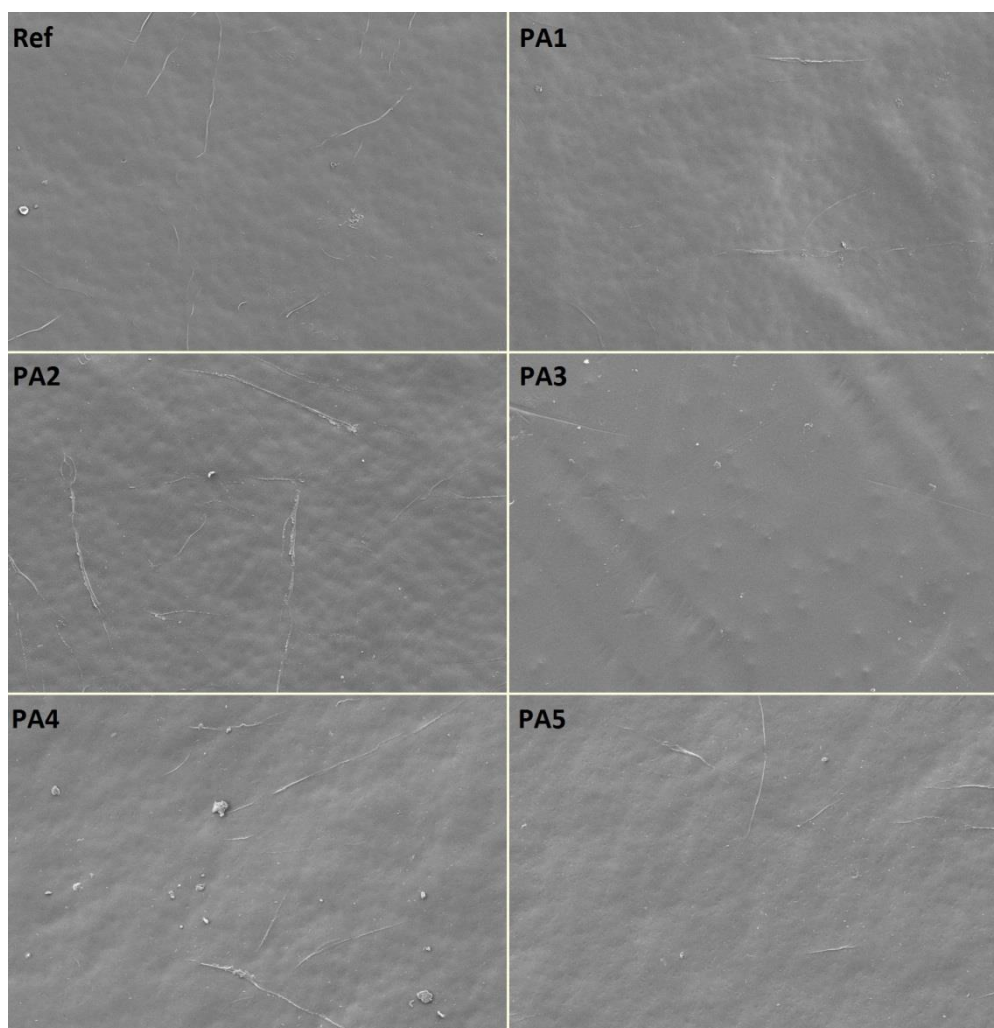
Tutkitut näytteet ovat säilyneet pintarakenteeltaan muuttumattomina. Kemiallinen vanheneminen havaittaisiin pintamateriaalissa selkeänä huokoskoon suurentumisena, halkeamina tai topografian muutoksina. [69; 108] Esimerkiksi RC-membraanin lyhytaikaisen altistuksen referenssinäytteen SEM-kuva osoittaa selkeästi pintarakenteen mikrorakenteen hajoamisen (kuva 77).



Kuva 77. RC-membraanin pintarakenne (Ref lyhytaikainen altistus)

Polyeetterisulfonimembraaneissa vastaavia muutoksia ei havaittu, mikä osoittaa aiempien tutkimusten tapaan membraanin kestävän tutkituilla pesukemikaaleilla tehdyt altistukset. Kontaktikulmamittausten perusteella havaittiin PA3:lla altistettujen PES-membraanien hydrofobisuuden lisääntyneen. Pinnan SEM-kuvista on nähtävissä erittäin pieniä (alle 1 µm) saostumia, jotka ovat todennäköisesti pesuainejäämiä. Vastaavia jäämiä ei ole havaittavissa muissa näytteissä, mikä osaltaan selittää membraanin hydrofobisuuden lisääntymisen PA3:lla tehden altistuksen seurauksena.

Polysulfonimembraaneilla tulokset ovat täysin vastaavat kuin polyeetterisulfonilla. Kuvassa 78 on esitetty polysulfonimembraanien referenssinäyte, sekä pesuaineilla 1 – 5 altistettut näytteet.

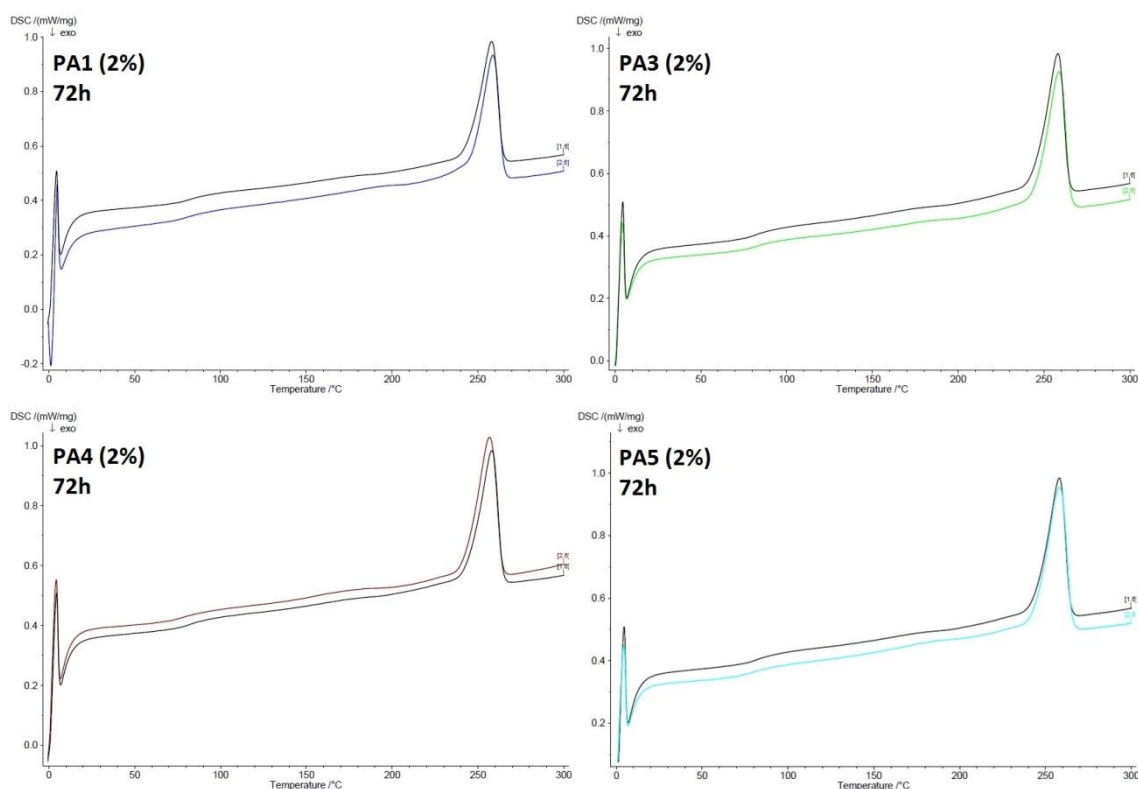


Kuva 78. Polysulfonin pinnan SEM-kuvat. Ref ja PA1–5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)

Membraanin pintarakenteessa ei havaita huokosten suurentumista tai halkeilua, jotka viittaisivat kemialliseen vanhenemiseen. Erot näytteiden välillä johtuvat pääasiassa materiaalieroista ja näytteiden käsittelystä.

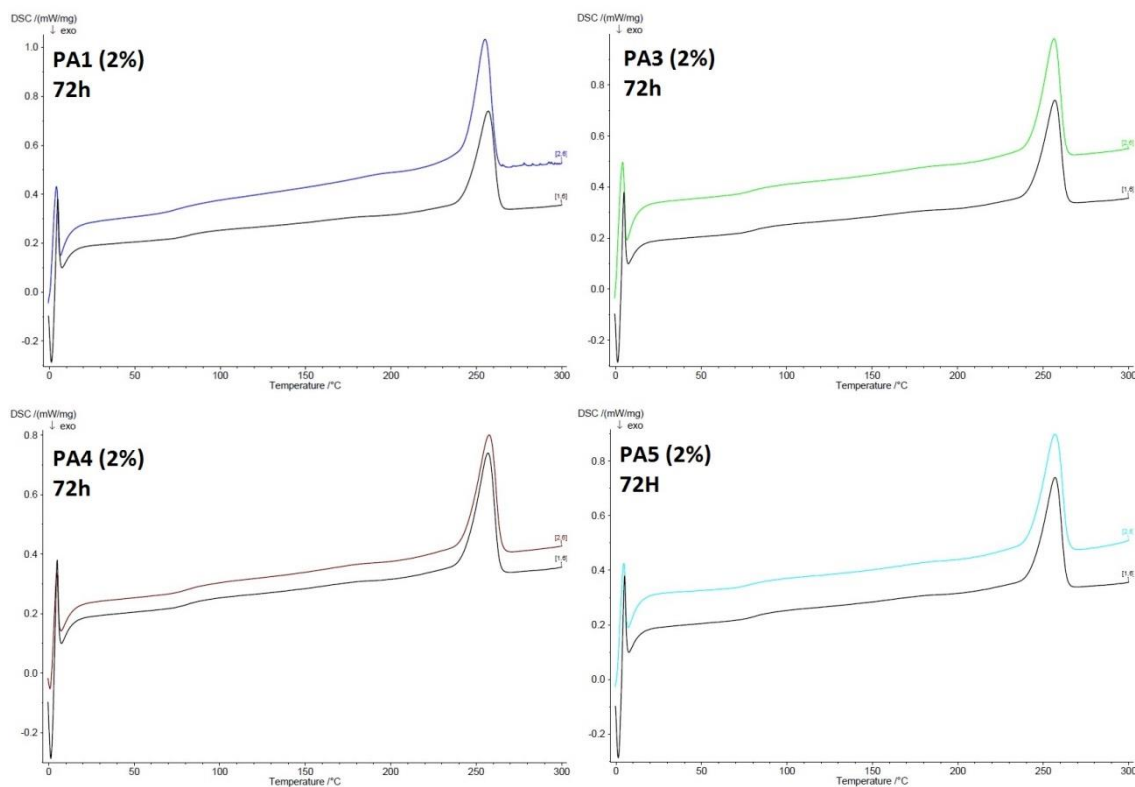
8.5 Vaihe 5 (DSC)

Tutkimuksen viimeisessä vaiheessa suoritettiin terminen analyysi lämpövuohon perustuvalla Netzsch DSC 204 F1 differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä. Tutkittu lämpötilaväli oli 0–300 °C ja lämmitysnopeus 20 °C/min. Lämpötilaväli valittiin aikaisempien tutkimustulosten ja kirjallisuudesta saatujen tietojen perusteella. Atmosfäärinä mittauksissa käytettiin typpikaasua. Näytteet valmistettiin leikkaamalla membraaneista useita pieniä kappaleita, jotka asetettiin alumiinisiin upokkaisiin. Näytteiden paino vaihteli 4–13 mg välillä. Selluloosa-asettiin ja regeneroidun selluloosan DSC- käyristä nähdään PET:n sulamspiikki noin 258 °C kohdalla, sekä heikosti membraaninäytteiden pintarakenteen lasisiirtymälämpötila. CA- membraanilla muutos pohjaviivassa nähdään noin 77 °C kohdalla ja RC- membraanilla noin 75 °C kohdalla. Membraanien DSC- käyrät on esitetty kuvissa 79 ja 80.



Kuva 79. CA- membraanin DSC- mittaukset: Ref (musta) sekä PA1, PA3, PA4 ja PA5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio).

Lasisiirtymälämpötilan hyödyntäminen pintamateriaalin vertailevassa tutkimuksessa ei ole mahdollista lasisiirtymälämpötilan heikon intensiteetin takia. Heikko intensiteetti johtuu todennäköisesti materiaalin luonteesta. Mittaukset toistettiin useaan kertaan eri lämmitysnopeuksilla mittaamalla ainoastaan pintamateriaali. Yrityksistä huolimatta lasisiirtymälämpötilan intensiteetti ei ollut riittävä. Regeneroidulla selluloosalla tulokset ovat vastaavat kuin CA- membraanilla (kuva 80).



Kuva 80. RC- membraanien DSC- mittaukset: Ref (musta) sekä PA1, PA3, PA4 ja PA5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio).

Kuvista nähdään selkeästi taustamateriaalin (PET) sulamspiikki noin 257 °C kohdalla. Erot altistettujen näytteiden ja referenssinäytteiden välillä nähdään piikkien korkeudessa ja kiteisyydessä. Mittausten perusteella saadut tiedot on esitetty taulukossa 17. Taulukossa 17 on esitetty myös ΔH_m , joka on reaktion sulamisentalpia. Sitä käytetään polymeerin kiteisyysasteen määrittämiseen kaavan 9 avulla.

$$K = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m^0}} \right) \cdot 100 [\%] \quad (9)$$

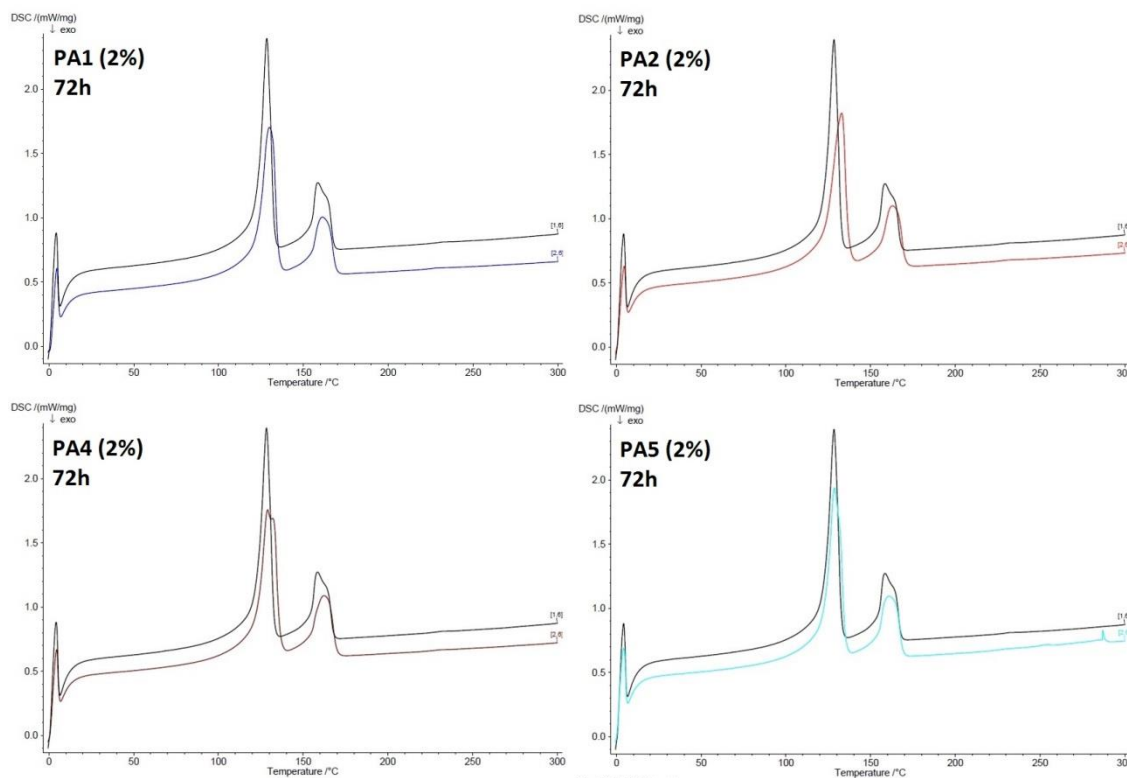
Missä K on kiteisyys prosenteissa, ΔH_m (J/g) mitatun näytteen sulamisentalpia ja ΔH_{m^0} (J/g) materiaalin referenssiarvo. PET:n sulamisentalpian referenssiarvo (ΔH_{m^0}) on 140 J/g.

Taulukko 17. CA- ja RC- membraanien taustamateriaalin kiteisyys

SELLULOOSA-ASETAATTI					
PET	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)	Kiteisyys (%)
Ref	258,2	245,2	32,75	0,438	23,39
PA1	258,9	247,4	32,75	0,446	23,22
PA3	258,7	245,5	34,36	0,434	24,54
PA4	256,7	243,2	36,66	0,459	26,19
PA5	258,3	244,1	36,33	0,451	25,95
REGENEROITU SELLULOOSA					
PET	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)	Kiteisyys (%)
Ref	257,0	243,9	30,30	0,398	21,64
PA1	255,2	244,2	36,61	0,514	26,15
PA3	256,4	244,0	33,43	0,452	23,88
PA4	257,7	243,9	31,14	0,392	22,24
PA5	257,0	243,0	34,91	0,421	24,94

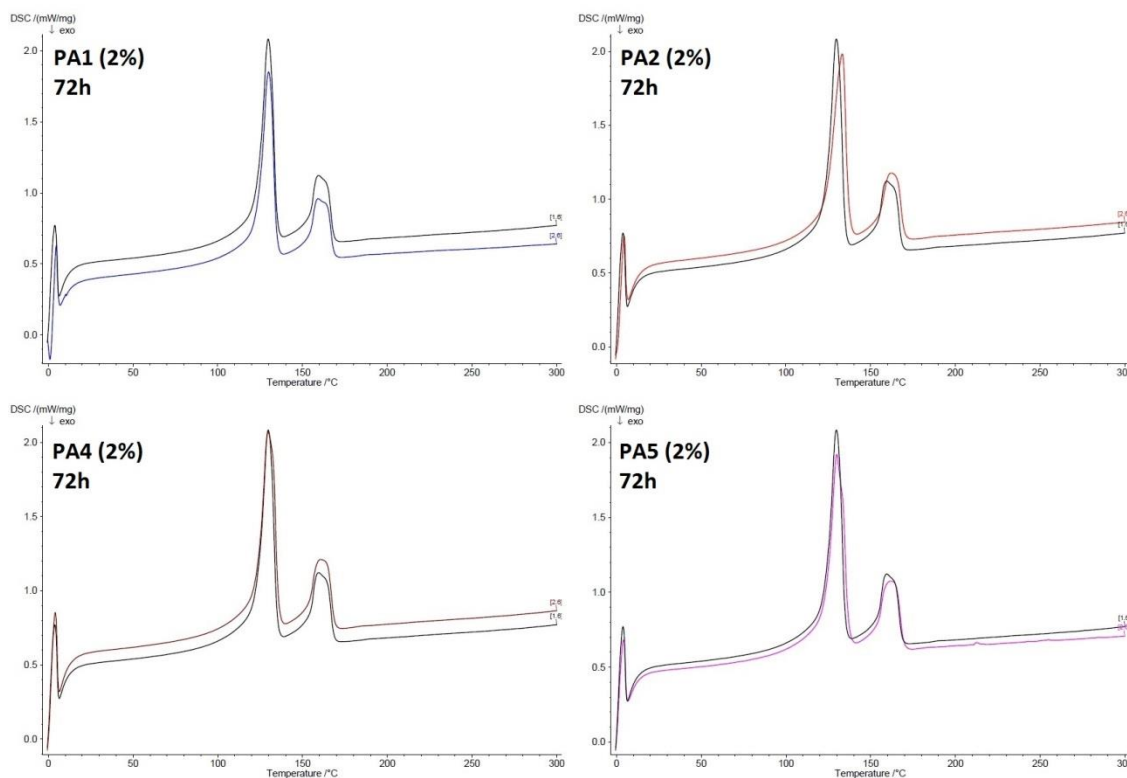
T_p on sulamiskiikun korkein kohta, jota käytetään määrittämään polymeerin sulamisväli. T_o on ekstrapoloitu sulamispiste, joka sijaitsee pohjaviivan ja kiikin tangentin leikkauspisteessä. Kiikin korkeus kuvaa näytteen absorboimaa painoon suhteutettua lämpövirtaa. Taulukon mukaan erot referenssinäytteiden ja altistettujen näytteiden välillä ovat erittäin pienet. Suurimmat muutokset nähdään reaktion sulamisentalpiassa ja sen perusteella lasketuissa kiteisyysasteissa. Tulosten perusteella molempien materiaalien kiteisyysaste on noussut hieman sekä alkaalisille, että happamille liuoksille tehtyjen kemiallisten altistusten seurauksena. Hydrolyysin tiedetään aiheuttavan joissakin tapauksissa kiteisyysasteen nousua amorfisten segmenttien hajoamisen takia. Tulosten perusteella myös happamat olosuhteet vaikuttaisivat lisänsen hieman kiteisyyttä, mikä ei tue väittämää. [120] Myös IR- spektroskopian tulokset tukevat väittämää ettei kyse ole kemiallisesta hajoamisesta. PET:llä kiteisyyden muuttuminen havaittaisiin muutoksina karbonyyli-esteri-karbonyyli- ryhmän värähtelyjen intensiteetti-kiikissä aaltoluvulla 1711 cm^{-1} . [121] Tutkimuksissa muutosta ei havaittu. Todennäköisesti erot näytteiden välillä johtuvat materiaali-kohtaisista eroista ja mittauksen välisestä vaihtelusta.

Polyeetterisulfonin ja Polysulfonin DSC- mittauksien tuloksista nähdään selkeästi kaksi sulamiskiikkiä. Membraanien DSC- mittaukset on esitetty kuvissa 81 ja 82.



Kuva 81. Polueetterisulfonin DSC- käyrät: Ref (musta) sekä PA1, PA2, PA4 ja PA5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio).

DSC- mittausten tulokset tukevat IR- spektroskopian tuloksia taustamateriaalin koostumuksesta. Käyrien perusteella nähdään materiaalin koostuvan polyeteenin ja polypropeenin seoksesta. Noin 128 °C asteessa havaittava endoterminen piikki kuvaa korkea-tiheyksisen polyeteenin sulamista ja 159 °C esiintyvä piikki kuvaa isotaktisen polypropeenin sulamista. [122] Polysulfonilla vastaavat luvut ovat noin 130 °C ja 160 °C kuten kuvasta 82 nähdään.



Kuva 82. Polysulfonin DSC- käyrät: Ref (musta) sekä PA1, PA2, PA4 ja PA5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio).

DSC- mittauksista ei havaita selkeästi polyeetterisulfonin ja polysulfonin lasisiirtymää, joka polyeetterisulfonilla on noin 228 °C astetta ja polysulfonilla noin 188 °C astetta. Molemmilla materiaaleilla nähdään erittäin pieni muutos pohjaviivassa lasisiirtymälämpötilan kohdalla, mikä ei tarkkuudeltaan riitä vertailevaan analyysiin. Todennäköisesti heikko signaali johtuu pintamateriaalin vähäisestä näytemäärästä upokkaassa, minkä takia laitteiston herkkyys ei riitä havaitsemaan muutosta. Vertaamalla altistettuja näytteitä referenssinäytteisiin, nähdään pieniä muutoksia polyteenin ja polypropeenin sulamispiikeissä. Mittausten tarkemmat tulokset on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. DSC- näytteiden mittaustulokset

POLYEETTERISULFONI				
PE-HD	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)
Ref	128,4	122,7	80,71	1,632
PA1	130	122,7	71,15	1,108
PA2	132,9	122,7	78,92	1,165
PA4	129,1	122,7	80,97	1,115
PA5	128,6	122,9	78,74	1,295
PP, Isotaktinen	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)
Ref	158,6	154,7	36,36	0,5109
PA1	161,3	154,7	31,63	0,4271
PA2	163,0	156,0	32,76	0,452
PA4	162,6	154,5	33,96	0,4516
PA5	161	154,8	34,69	0,4555
POLYSULFONI				
PE-HD	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)
Ref	129,8	123,3	82,49	1,407
PA1	130,1	123,3	74,02	1,296
PA2	129,8	123,3	81,76	1,404
PA4	129,8	123,4	80,47	1,4
PA5	130,1	123,5	82,93	1,274
PP, Isotaktinen	T_p (°C)	T_o (°C)	ΔH_m (J/g)	Piikin korkeus (mW/mg)
Ref	159,6	154,4	34,66	0,4513
PA1	159,3	154,2	31,19	0,4034
PA2	159,6	154,4	33,88	0,4481
PA4	159,6	154,5	33,28	0,4451
PA5	159,6	154,4	34,00	0,4486

Taulukon 18 mukaan erot polyeteenin sulamisiippien välillä ovat hyvin pienet. Erityisesti ekstrapoloitujen sulamispisteen arvot ovat erittäin lähellä toisiaan. Polypropeenilla erot sulamisiippien välillä ovat hieman suuremmat. Kuvista havaitaan kemiallisesti altistettujen näytteiden piikkien muodon hieman muuttuneet, mikä voi johtua eripituisien polymeeriketjujen suhteen muutoksesta. Tämä ei kuitenkaan viittaa selkeään polymeerimateriaalin hajoamiseen, joka vaikuttaisi membraanin ominaisuuksiin.

Suurimmat muutokset DSC- mittauksista havaitaan käyrien korkeudessa eli painoon suhteutetussa lämpövirrasta, sekä kaavan 9 perusteella lasketuissa kiteisyyden arvoissa. PE-HD:llä kiteisyyden referenssiarvo on 293 J/g ja polypropeenilla 207–209 J/g. Kaavan perusteella lasketus arvot on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19. Taustamateriaalin kiteisyys

POLYEETTERISULFONI		POLYSULFONI	
PE-HD	Kiteisyys (%)	PE-HD	Kiteisyys (%)
Ref	27,5	Ref	28,2
PA1	24,3	PA1	25,3
PA2	26,9	PA2	27,9
PA4	27,6	PA4	27,5
PA5	26,8	PA5	28,3
PP, Isotaktinen	Kiteisyys (%)	PP, Isotaktinen	Kiteisyys (%)
Ref	16	Ref	16,7
PA1	15,2	PA1	15
PA2	15,75	PA2	16,3
PA4	16,32	PA4	16
PA5	16,7	PA5	16,3

Taustamateriaalin polyeteenin ja polypropeenin kiteisyys vaihtelee erittäin vähän. PA1 tehdyssä altistuksessa polymeerien kiteisyys laskee noin 3,2 %. Kiteisyysasteen lasku voi johtua joko muutoksista kiderakenteessa tai näyttemateriaalin huonosta kontaktista näytepitimeen, mikä heikentää lämpöenergian siirtymistä. Happamille pesuaineille altistetuilla näytteillä muutos on hieman vähäisempää. Polyeetterisulfonin näytteissä erot ovat huomattavasti suuremmat kuin polysulfonin näytteissä, vaikka taustan materiaali on sama. Ilmiön tulisi toistua selkeästi myös polysulfonilla, jotta kyse olisi kemiallisesta hajoamisesta. Todennäköisesti erot käyrien välillä johtuvat näytteen ja näyttekupin huonosta kontaktista, kosteudesta näytteiden punnituksen aikana tai laitteiston herkkyydestä.

9. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Kemiallinen puhdistaminen on säilyttänyt suosionsa membraanien puhdistamisessa, sillä menettelyn on todettu olevan tehokkain vaihtoehto membraanien suodatustehokkuuden ja selektiivisyyden palauttamiseksi. Menetelmän lukuisista eduista huolimatta, polymeerimembraanien kemiallinen kestävyys rajoittaa puhdistusprosessia. Membraanimateriaalien perusteella tulee tarkkaan määrittää käytetyt prosessipesuaineet, konsentraatiot sekä altistusajat prosessin optimoinnin kannalta. Tämän avulla varmistetaan membraanien optimaalinen läpäisy ja selektiivisyys, sekä mahdollisimman pitkä käyttöikä. Tässä diplomityössä tutkittiin alkaalisten ja happamien pesuaineiden soveltuvuutta yleisimmin käytetyille polymeerimembraaneille. Lisäksi tutkittiin eri konsentraatioiden ja altistusaikojen vaikutuksia membraanien kemialliseen vanhenemiseen. Tutkimuksen alkuvaiheessa tarkasteltiin membraanien materiaali koostumuksia, jotta jatkotutkimukset voitiin määrittää materiaaleille sopiviksi.

IR- spektroskopian mukaan polyeetterisulfonilla ja polysulfonilla ei havaittu kemiallista vanhenemista alkaalisissa tai happamissa olosuhteissa. Myöskään liuoksen konsentraatio tai altistusaika eivät vaikuttaneet lopputulokseen. Erot altistettujen membraanien ja referenssinäytteiden välillä johtuivat näytteiden kosteudesta sekä membraanien pinnan pienistä pesuainejäämistä. Liitteen 1 mukaan polyeetterisulfoni ja polysulfoni kestävät erinomaisesti sekä erittäin happamia, että alkaalisia olosuhteita (pH 1–14). IR- spektroskopiasta saadut tulokset tukevat väitettä. IR- spektroskopian perusteella havaittiin selluloosapohjaisten membraanimateriaalien alkaalisten olosuhteiden keston olevan rajallinen. PA1 ja PA2 korkea alkaliteetti (pH 12,1–12,7) aiheutti selluloosaasettaattimembraanien deasetylaation hydrolyysin seurauksena. Ilmiö oli havaittavissa CA- membraanien tiettyjen IR- spektrin intensiteetti-peakkien katoamisena. Vastaavasti regeneroidusta selluloosasta valmistetuilla membraaneilla havaittiin korkean alkaliteetin aiheuttavan polymeeriketjujen välisten sidosten heikkenemistä. Altistusajan puolittaminen ei vaikuttanut kemiallisen vanhenemisen ilmentymiseen. Alkaalisella PA3:lla tehdyssä altistuksessa (pH 9,7) ei tapahtunut vastaavaa kemiallista hajoamista kuin CA- ja RC- membraaneilla. IR- spektrissä ei nähty vastaavia muutoksia kuin PA1 ja PA2 tehdyssä altistuksissa. Ilmiö on selitettävissä selluloosapohjaisten membraanien alkaalisten olosuhteiden kestolla. Pesuaineilla 1 ja 2 tehdyissä altistuksissa liuosten konsentraatio ylitti membraanien alkaalisten olosuhteiden keston. Liitteen 1 mukaan C- ja RC- membraanien korkein sallittu pH pesutapahtuman aikana on noin 12. Todennäköisesti kemiallisesta hajoamiselta olisi välttytty, jos altistusten aikana pH olisi pysynyt selkeästi alle sallitun rajan. PA1 ja PA2 puskurikyvyyn sekä ionivaihdetun veden luonteen takia ei kuitenkaan ollut mahdollista tutkia pienempien pH-arvojen käyttämistä. Todennäköisesti

pienempi alkaliteetti olisi estänyt selluloosapohjaisten membraanien hydrolyysistä johtuvan kemiallisen hajoamisen.

Erittäin happamat olosuhteet eivät aiheuttaneet IR- spektroskopian perusteella selluloosapohjaisissa membraaneissa kemiallista vanhenemista. Altistusaika ja konsentraatio eivät myöskään vaikuttaneet lopputulokseen. Ilmiö tukee väitettä, jonka mukaan selluloosapohjaiset membraanit kestävät paremmin happamia olosuhteita. Tämä johtuu membraanien taipumuksesta hajota hydrolyysin seurauksena alkaalisissa olosuhteissa. Liitteen 1 mukaan selluloosapohjaiset membraanit kestävät erittäin happamia olosuhteita (pH 1). Kemiallisissa altistuksissa pH oli alimmillaan 1,65. Tämän perusteella voidaan todennäköisesti hyödyntää jopa konsentroituneempia liuoksia selluloosamembraanien happopesuissa.

Pintamateriaalin lisäksi tutkittiin membraanien taustamateriaalien kemiallista kestävyyttä IR- spektroskopialla. Tutkimuksen alkuvaiheessa ei tarkkaan tiedetty membraanien taustan tukikerroksen koostumuksia. IR- spektroskopian perusteella havaittiin CA- ja RC- membraanien taustamateriaalin olevan polyeteenitereftalaattia (PET). Polyeetterisulfonin ja polysulfonin taustamateriaalin oletettiin aluksi olevan polyeteeniä, mutta DSC- tutkimusten perusteella materiaalin todettiin koostuvan korkeatiheyksisen polyeteenin (PE-HD) ja isotaktisen polypropeenin (PP) seoksesta. IR- spektroskopian perusteella alkaalisten ja happamien olosuhteiden ei havaittu aiheuttavan taustamateriaaleissa kemiallista vanhenemista. Havaitut erot johtuivat pääasiassa vähäisistä pesuainejäämistä materiaalin pinnalla.

IR- spektroskopian jälkeen suoritettiin visuaalinen tarkastelu sekä kosteille, että kuiva- tuille näytteille. Polyeetterisulfoni- ja polysulfonimembraaneissa ei havaittu muutoksia referensseihin verrattuna. Membraanien pinnan ja taustan rakenne, väri ja kiilto pysyivät muuttumattomina happamien ja alkaalisten altistusten jälkeen. Kuivattaminen ei aiheuttanut muutoksia altistettujen ja referenssimateriaalien välillä. Visualisessa tarkastelussa ei havaittu muutoksia kosteissa CA- ja RC- membraaninäytteissä. Kemiallisesti altistettut näytteet eivät poikenneet referenssinäytteistä, mutta CA- ja RC- membraanien kuivattaminen aiheuttavan pintamateriaalin haurastumisen. Kemiallinen altistus ei vaikuttanut materiaalin haurastumiseen, sillä myös referenssinäytteiden pintamateriaali hajosi kuivumisen seurauksena. CA- membraaneilla konsentraation ja altistusajan ei havaittu vaikuttavan vaurioihin. RC- membraaneilla haurastuminen oli huomattavasti voimakkaampaa. Alkaalisille pesuaineille altistettujen näytteiden todettiin vaurioituneen hie- man referenssinäytteitä enemmän. Myös konsentraation ja altistusajan todettiin vaikuttavan haurastumiseen. Happamilla pesuaineilla ei tapahtunut vastaavaa ilmiötä.

Visuaalisen tarkastelun jälkeen tutkittiin membraanien pintaominaisuuksia. CA- ja RC- membraanien pintaominaisuuksia ei voitu tutkia materiaalien haurastumisen takia. Kontaktikulmamittausten perusteella todettiin polyeetterisulfonin olevan polysulfonia hie- man hydrofiilisempi. Altistusten ei todettu aiheuttavan kemialliseen vanhentumiseen

viittavia muutoksia. Polyeetterisulfonilla erot mittausten välillä olivat erittäin pienet, mikä viittaa materiaalin pintaominaisuuksien pysyneen muuttumattomina. Ainoa ero mittaustulosten kesken havaittiin PA3:lla tehdyssä altistuksessa, missä kontaktikulman arvon todettiin nousseen hieman. Ilmiö selittyi kuitenkin membraanin pinnalle jääneillä pesuainejäämillä, jotka havaittiin myös IR- spektroskopiassa. Polysulfonilla erot mittausten välillä olivat vieläkin pienemmät. Tulosten perusteella voidaan todeta membraanin pintaominaisuuksien pysyneen muuttumattomina. Ainoa poikkeus havaittiin PA2:lla tehdyssä altistuksessa. Tässä tapauksessa ero johtuu todennäköisesti mittausrvirheestä, sillä IR- spektrissä ei havaittu pesuainejäämiin tai kemialliseen hajoamiseen viittavia poikkeamia (Liite 2).

Kontaktikulmamittausten jälkeen tutkittiin membraanien pinnan mikrorakenteen ominaisuuksia. CA- ja RC- membraanien haurastumisen takia ei kemiallisen altistuksen vaikutuksia voitu tutkia pyyhkäisyelektronimikroskopian avulla. Lisäksi polyeetterisulfoni- ja polysulfonimembraanien poikkileikkeiden tutkiminen osoittautui erittäin haastavaksi. Riittävän siistien murtopintojen valmistaminen ei ollut mahdollista, minkä takia poikkileikkeiden vertailevaa arviota ei voitu suorittaa. Tämän takia tutkimus painottui membraanien pintarakenteen muutosten tarkasteluun. Polyeetterisulfonilla ja polysulfonilla ei havaittu kemiallisten altistusten muuttavan membraanien pinnan mikrorakennetta. Myöskään konsentraatio ja altistusaika eivät vaikuttaneet kemialliseen vanhenemiseen. Pyyhkäisyelektronimikroskopian perusteella voitiin todeta polyeetterisulfonin ja polysulfonin pinnan mikrorakenteen pysyneen muuttumattomana.

Tutkimusosuuden viimeisessä vaiheessa tutkittiin membraanien termisiä ominaisuuksia differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrian avulla. Menetelmän avulla pystyttiin analysoimaan membraanien taustakerroksen materiaalien ominaisuuksia. Laitteen herkkyydestä ja pintamateriaalin pienestä suhteellisesta määrästä johtuen ei pystytty tarkasti määrittämään kemiallisen altistuksen aiheuttamia muutoksia pintamateriaaleissa. CA- ja RC- membraaneilla havaittiin erittäin pienet poikkeamat pohjaviivassa 77 °C ja 75 °C asteen kohdalla, jotka kuvaavat materiaalien lasisiirtymälämpötiloja. Heikkojen intensiteettien takia lasisiirtymälämpötilojen keskinäinen vertailu kemiallisen vanhenemisen selvittämiseksi ei ollut mahdollista liian suuren virhemarginaalin takia. Visuaalisesti tarkasteltuna lasisiirtymälämpötilat ovat lähes identtiset altistettujen näytteiden ja referenssinäytteiden välillä. Polyeetterisulfonilla ja polysulfonilla lasisiirtymälämpötilaa ei havaittu kunnolla. Polyeetterisulfonin lasisiirtymän tiedetään sijaitsevan noin 228 °C asteessa ja polysulfonilla noin 188 °C asteessa. Molemmilla materiaaleilla nähdään erittäin pieni poikkeama ilmoitetulla lämpötilan arvolla. Intensiteetin heikkouden takia ei vertailevan arvioinnin suorittaminen ollut mahdollista.

Huolimatta pintamateriaalien heikosta vasteesta, pystyttiin DSC- analyysin avulla tutkimaan taustamateriaalien termisiä ominaisuuksia. CA- ja RC- membraanien taustamateriaalin (PET) sulamispiikki havaittiin noin 258 °C. Muutokset altistettujen ja referenssinäytteiden välillä olivat hyvin vähäiset. Mittausten perusteella PET:n kiteisyysasteen

todettiin kasvaneen hieman kemiallisten altistusten seurauksena. Hydrolyysin tiedetään joissakin tapauksissa aiheuttavan amorfisten segmenttien kemiallisen hajoamisen, mikä kasvattaa materiaalin kiteisyysastetta. Toisaalta vastaava ilmiö tapahtui myös happamis-olosuhteissa, mikä ei tue väittämää. IR- spektroskopian perusteella todettiin ettei kyseessä todennäköisesti ole kemiallinen vanheneminen. Todennäköisesti ilmiö aiheutui materiaalien ja näytteiden välisistä eroista. Vastaavasti tutkittiin muutoksia polyeetterisulfonin ja polysulfonin taustamateriaalissa. DSC- mittausten perusteella havaittiin korkeatiheyksisen polyeteenin sulamispääkki 128 °C ja isotaktisen polypropeenin sulamispääkki noin 158 °C kohdalla. Näytteiden väliset erot olivat vähäisiä, mikä todistaa taustamateriaalin kestäneen kemialliset altistukset. Lisäksi erot samoilla pesuaineilla tehtyjen altistusten välillä olivat toisinaan suuret, vaikka P- ja PS- membraanien taustamateriaali oli sama. Tämä osoittaa yksittäisten erojen johtuvan pääasiassa näytekohtaisista eroista.

Tutkimusten perusteella voidaan todeta membraanien kemiallisen kestävyysriippuvan membraanimateriaalista, pesuaineesta ja konsentraatiosta. Tässä tutkimuksessa altistusajan vaikutus oli hyvin pieni, vaikka todellisuudessa myös sillä on vaikutusta membraanien elinikään. Tutkimuksissa ei havaittu muutoksia polyeetterisulfoni- tai polysulfonimembraanien fysikaalisissa, kemiallisissa tai termisissä ominaisuuksissa. Tutkimuksen perusteella voidaan todeta Oy Banmark Ab:n pesuaineiden soveltuvan käytettäväksi kyseisille membraaneille. CA- ja RC- membraanien tutkimus rajoittui materiaalien haurastumisen takia spektroskopiaan sekä termiseen ja visuaaliseen analyysiin. Tutkimusten perusteella CA- ja RC- membraanien ominaisuuksissa ei havaittu muutoksia pesuaineilla 3, 4 ja 5 tehdyissä altistuksissa. Selluloosapohjaisten membraanien voidaan todeta kestäneen pinta-aktiiveihin pohjautuvalla alkaalisella pesuaineella (PA3), sekä happamilla pesuaineilla (PA4 ja PA5) tehdyt altistukset. Tämän perusteella voidaan todeta pesuaineiden 3-4 soveltuvan käytettäväksi selluloosapohjaisten membraanien puhdistamiseen. Tutkimusten mukaan CA- ja RC- membraanien mikrorakenteessa havaittiin tapahtuneen muutoksia erittäin alkaalisissa olosuhteissa. Koejärjestelyistä johtuen ei ollut mahdollista suorittaa vanhennuskokeita, jossa PA1- ja PA2- liuosten pH olisi jäänyt selvästi alle 12. Pesuaineen 3 tulosten perusteella voidaan kuitenkin olettaa, että todennäköisesti myös PA1 ja PA2 soveltuvat selluloosapohjaisille membraaneille oikealla konsentraatiolla ja altistusajalla käytettynä. Lisäksi joidenkin tutkimusten mukaan nopeutetun altistuksen seurauksena muutokset membraaneissa ovat todellisuutta suurempia.

Jatkotutkimuksissa suositellaan tehdasolosuhteissa ultrasuodatinlaitteistoilla tehtäviä koeajoja Oy Banmark Ab:n pesuaineilla. Erityisesti polyeetterisulfoni- ja polysulfonimembraaneille. CA- ja RC- membraaneille voidaan tarvittaessa suorittaa jatkotutkimuksia alkaalisten liuosten pH:n ja altistusajan vaikutuksista kemialliseen vanhemiseen. Pinta-aktiiveihin pohjautuvan alkaalisen pesuaineen ja happamien pesuaineiden kohdal-

la voidaan edetä tapauskohtaisesti joko suoraan pilotlinjalla tai ultrasuodatinlaitteistoilla tehtäviin koeajoihin.

LÄHTEET

- [1] Advances in membrane technology for the treatment and reuse of foodprocessing wastewater. Woodhead Publishing.
- [2] Cartwright, P.S. New Developments in Membrane-based Processes for Industrial Applications. In: Amjad, Z. (ed.). The Science and Technology of Industrial Water Treatment. 2010, CRC Press. pp. 227-245.
- [3] Ranade, V.V. & Bhandari, V.M. 1. Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse: An Overview. In: Anonymous (ed.). Industrial Wastewater Treatment, Recycling, and Reuse. 2014, Elsevier.
- [4] De, S. & Mondal, S. Fundamentals of Membrane Separation and Ultrafiltration. In: Anonymous (ed.). Micellar Enhanced Ultrafiltration Fundamentals & Applications. 2012, CRC Press. pp. 23-48.
- [5] Mänttari, M. & Nyström, M. Utilization of Membrane Processes in Treating Various Effluents Generated in Pulp and Paper Industry. In: Paddy, A.K., Rizvi, S.S.H. & Sastre, A.M. (ed.). Handbook of Membrane Separations. 2008, CRC Press. pp. 981-1006.
- [6] Singh, R. 1. Introduction to Membrane Technology. In: Anonymous (ed.). Membrane Technology and Engineering for Water Purification - Application, Systems Design and Operation (2nd Edition). 2015, Elsevier.
- [7] Lutz, H. & Raghunath, B. Ultrafiltration Process Design and Implementation. In: Shukla, A.A., Etzel, M.R. & Gadam, S. (ed.). Process Scale Bioseparations for the Pharmaceutical Industry. 2006, CRC Press. pp. 297-332.
- [8] Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y. & Li, H. The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. Desalination 236(2009)1-3, pp. 349-356.
- [9] Nuortila-Jokinen, J. & Nyström, M. Comparison of membrane separation processes in the internal purification of paper mill water. Journal of Membrane Science 119(1996)1, pp. 99-115.
- [10] Puro, L., Kallioinen, M., Mänttari, M., Natarajan, G., C. Cameron, D. & Nyström, M. Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters. Desalination 264(2010)3, pp. 249-255.
- [11] Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Gésan-Guizieu, G., Vincent, A., Boudot, D. & Moulin, P. Chemical cleaning/disinfection and ageing of organic UF membranes: A review. Water research 56(2014) pp. 325-365.
- [12] Zhang, T.C., Surampalli, R.Y., Vigneswaran, S., Tyagi, R.D., Ong, S.L. & Kao, C.M. 16. Physical, Chemical, and Biological Characterization of Membrane Fouling. In: Anonymous (ed.). Membrane Technology and Environmental Applications. 2012, American Society of Civil Engineers (ASCE). pp. 457-503.

- [13] Shi, X., Tal, G., Hankins, N.P. & Gitis, V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *Journal of Water Process Engineering* 1(2014) pp. 121-138.
- [14] Speth, T.F. & Reiss, R. 2. Water Quality. In: Anonymous (ed.). *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water - Manual of Water Supply Practices, M53* (1st Edition). 2005, American Water Works Association (AWWA).
- [15] Faneand, A.G. & Chang, S. Techniques to Enhance Performance of Membrane Processes. In: Paddy, A.K., Rizvi, S.S.H. & Sastre, A.M. (ed.). *Handbook of Membrane Separations*. 2008, CRC Press. pp. 193-232.
- [16] Chellam, S. & Zander, A. 3. Membrane Science and Theory. In: Anonymous (ed.). *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water - Manual of Water Supply Practices, M53* (1st Edition). 2005, American Water Works Association (AWWA). pp. 35-49.
- [17] Bajpai, P. *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. Hoboken, NJ, USA 2010, Wiley.
- [18] Lipnizki, F. Opportunities and challenges of using ultrafiltration for the concentration of diluted coating materials. *Desalination* 224(2008)1–3, pp. 98-104.
- [19] Jönsson, A.-., Jönsson, C., Teppler, M., Tomani, P. & Wännström, S. Recovery of dilute paper coating colour effluents by ultrafiltration. *Filtration & Separation* 33(1996)6, pp. 453-457.
- [20] Jönsson, A.-., Jönsson, C., Teppler, M., Tomani, P. & Wännström, S. Treatment of paper coating colour effluents by membrane filtration. *Desalination* 105(1996)3, pp. 263-276.
- [21] Maartens, A., Jacobs, E.P. & Swart, P. UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning. *Journal of Membrane Science* 209(2002)1, pp. 81-92.
- [22] Puro, L., Kallioinen, M., Mänttari, M. & Nyström, M. Evaluation of behavior and fouling potential of wood extractives in ultrafiltration of pulp and paper mill process water. *Journal of Membrane Science* 368(2011)1–2, pp. 150-158.
- [23] Geraldès, V. & de Pinho, M.N. Process water recovery from pulp bleaching effluents by an NF/ED hybrid process. *Journal of Membrane Science* 102(1995) pp. 209-221.
- [24] Bhattacharjee, C. & Sen, D. Treatment of Kraft Black Liquor Using Membrane-Based Separation Process. In: Purkait, M.K. (ed.). *Membrane Technologies and Applications*. 2011, CRC Press. pp. 107-119.
- [25] Nordin, A. & Jönsson, A. Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp and paper mill. *Desalination* 201(2006)1–3, pp. 277-289.

- [26] Kallioinen, M., Mänttari, M., Nyström, M., Nuortila-Jokinen, J., Nurminen, P. & Sutela, T. Membrane evaluation for the treatment of acidic clear filtrate. *Desalination* 250(2010)3, pp. 1002-1004.
- [27] Baker, R. *Membrane Technology and Applications* (3rd Edition). Somerset, NJ, USA 2012, John Wiley & Sons.
- [28] Opticycle W High-Technology Ultrafiltration. In: *Modular Process for paper machine white water treatment*. 2014, Valmet Corporation.
- [29] M-Real Husumin Opticycle C-ultrasuodatus: pastapitoisten jätevesien käsittely ja jatkokonsentrinti ultrasuodattamalla. 3rd ed. 2006, Metso Paper, Inc. Kinnunen, J.P. pp. 6.
- [30] Fiber&Paper. Resin Control With Water Management OptiCycle R membrane process. 7(2005)3, pp. 22-23.
- [31] Membrane Filtration OptiFilter™ A crucial part of your process. In: *Water Management Systems*. 2003, Metso Paper.
- [32] Huuhilo, T., Väisänen, P., Nuortila-Jokinen, J. & Nyström, M. Influence of shear on flux in membrane filtration of integrated pulp and paper mill circulation water. *Desalination* 141(2001)3, pp. 245-258.
- [33] Jaffrin, M.Y. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. *Journal of Membrane Science* 324(2008)1-2, pp. 7-25.
- [34] UPM-Kymmene Tervasaari PK8:n OptiCycle W- Ultrasuodatus. In: *Tuoreveden kulutuksen optimoinnin apulainen*. vol 3 ed. Finland 2006, Metso Paper, Inc. pp. 3.
- [35] Väisänen, P., Bird, M.R. & Nyström, M. Treatment of UF Membranes with Simple and Formulated Cleaning Agents. *Food and Bioproducts Processing* 80(2002)2, pp. 98-108.
- [36] Hillis, P. 27. Membrane Technology in Wood, Pulp and Paper Industries. In: Anonymous (ed.). *Membrane Technology in Water and Wastewater Treatment*. Royal Society of Chemistry.
- [37] OptiCycle W- ultrasuodatus osana Holmen Paper Madridin PK 61:n tuoreveden vähennysohjelmaa. vol 1 ed. 2008, Metso Paper, Inc. pp. 6.
- [38] Succesfull reduction in fresh water consumption with Optifilter membrane. 7(2005)3, pp. 20-21.
- [39] Ani, I., Ahmedand, I. & Mohd Noor, N. Chapter 2. Asymmetric Polyether sulfone Membranes: Preparation and Applications. In: Purkait, M.K. (ed.). *Membrane Technologies and Applications*. 2011, CRC Press. pp. 17-37.

- [40] Yoon, S. 1. Principle of Membrane Filtration. In: Anonymous (ed.). *Membrane Bioreactor Processes Principles and Applications*. 2015, CRC Press. pp. 1-49.
- [41] Yoon, S. 2. Membrane Process. In: Anonymous (ed.). *Membrane Bioreactor Processes: Principles and Applications*. 2015, CRC Press. pp. 51-96.
- [42] Wagner, J. *Membrane Filtration Handbook Practical Tips and Hints*. Second Edition, Revision 2 ed. 2001, .
- [43] Lalia, B.S., Ahmed, F.E., Anis, S.F. & Hashaikh, R. 6. Cellulose and Its Derivatives for Membrane Separation Processes. In: Hilal, N., Ismail, A.F. & Wright, C. (ed.). *Membrane Fabrication*. 2015, CRC Press. pp. 193-214.
- [44] Kotek, R. 10. Regenerated Cellulose Fibers. In: Lewin, M. (ed.). *Handbook of Fiber Chemistry*, Third Edition. 2006, CRC Press. pp. 667-773.
- [45] Mercier, J.P. 7. Cellulose Derivatives. In: Anonymous (ed.). *Cellulose Science and Technology*. 2010, EPFL Press. pp. 275-302.
- [46] Kallioinen, M., Pekkarinen, M., Mänttari, M., Nuortila-Jokinen, J. & Nyström, M. Comparison of the performance of two different regenerated cellulose ultrafiltration membranes at high filtration pressure. *Journal of Membrane Science* 294(2007)1–2, pp. 93-102.
- [47] Liu, C., Caothien, S., Hayes, J. & Caothuy, T. *Membrane Chemical Cleaning: From Art to Science*. (2001).
- [48] Wang, S., Lu, A. & Zhang, L. Recent advances in regenerated cellulose materials. *Progress in Polymer Science* .
- [49] Stipanovic, A.J. & Sarko, A. Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides. & Molecular and Crystal Structure of Regenerated Cellulose 2. Molecular and Crystal structure of Regenerated Cellulose 2 9(1976)5, pp. 851-857.
- [50] Weis, A., Bird, M.R., Nyström, M. & Wright, C. The influence of morphology, hydrophobicity and charge upon the long-term performance of ultrafiltration membranes fouled with spent sulphite liquor. *Desalination* 175(2005)1, pp. 73-85.
- [51] Iojoiu, C. & Sood, R. Polysulfone-Based Ionomers. In: Mittal, V. (ed.). *High Performance Polymers and Engineering Plastics*. Hoboken, NJ, USA 2009, Wiley-Scrivener. pp. 81-11.
- [52] Lee, N., Amy, G., Croué, J. & Buisson, H. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water research* 38(2004)20, pp. 4511-4523.
- [53] Porter, M.C. Ultrafiltration. In: Anonymous (ed.). *Handbook of Industrial Membrane Technology*. 1990, William Andrew Publishing/Noyes. pp. 136-166.

- [54] Cardew, P.T. & Le, M.S. 5. Fundamentals. In: Anonymous (ed.). *Membrane Processes - A Technology Guide*. 1998, Royal Society of Chemistry.
- [55] Lalia, B.S., Kochkodan, V., Hashaiekh, R. & Hilal, N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination* 326(2013) pp. 77-95.
- [56] Scott, K. Section 2 - Membrane Materials, Preparation and Characterisation. In: Scott, K. (ed.). *Handbook of Industrial Membranes (Second Edition)*. Amsterdam 1998, Elsevier Science. pp. 187-269.
- [57] Singh, R. 2. Water and Membrane Treatment. In: Anonymous (ed.). *Membrane Technology and Engineering for Water Purification - Application, Systems Design and Operation (2nd Edition)*. 2015, Elsevier. pp. 81-178.
- [58] Kallioinen, M., Pekkarinen, M., Mänttari, M., Nyström, M. & Nuortila-Jokinen, J. Stability of two different regenerated cellulose ultrafiltration membranes under varying solution temperature. *Desalination* 199(2006)1–3, pp. 204-206.
- [59] Puro, L., Tanninen, J. & Nyström, M. Analyses of organic foulants in membranes fouled by pulp and paper mill effluent using solid-liquid extraction. *Desalination* 143(2002)1, pp. 1-9.
- [60] Sinha, M.K. & Purkait, M.K. Increase in hydrophilicity of polysulfone membrane using polyethylene glycol methyl ether. *Journal of Membrane Science* 437(2013) pp. 7-16.
- [61] Cardew, P.T. & Le, M.S. 6. Polarisation. In: Anonymous (ed.). *Membrane Processes - A Technology Guide*. 1998, Royal Society of Chemistry.
- [62] Jönsson, C. & Jönsson, A. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 108(1995)1–2, pp. 79-87.
- [63] Lindau, J., Jönsson, A. & Wimmerstedt, R. The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off. *Journal of Membrane Science* 106(1995)1–2, pp. 9-16.
- [64] Dal-Cin, M.M., Striez, C.N., Tweddle, T.A., Capes, C.E., McLellan, F. & Buisson, H. Effect of adsorptive fouling on membrane performance: Case study with a pulp mill effluent. *Desalination* 101(1995)2, pp. 155-167.
- [65] Porcelli, N. & Judd, S. Chemical cleaning of potable water membranes: A review. *Separation and Purification Technology* 71(2010)2, pp. 137-143.
- [66] Zondervan, E. & Roffel, B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water. *Journal of Membrane Science* 304(2007)1–2, pp. 40-49.

- [67] Antón, E., Álvarez, J.R., Palacio, L., Prádanos, P., Hernández, A., Pihlajamäki, A. & Luque, S. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes under long-term exposures to alkaline and acidic cleaning solutions. *Chemical Engineering Science* 134(2015) pp. 178-195.
- [68] Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D. & Gitis, V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science* 305(2007)1–2, pp. 176-184.
- [69] Regula, C., Carretier, E., Wyart, Y., Sergent, M., Gésan-Guizieu, G., Ferry, D., Vincent, A., Boudot, D. & Moulin, P. Ageing of ultrafiltration membranes in contact with sodium hypochlorite and commercial oxidant: Experimental designs as a new ageing protocol. *Separation and Purification Technology* 103(2013) pp. 119-138.
- [70] Yadav, K., Morison, K. & Staiger, M.P. Effects of hypochlorite treatment on the surface morphology and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes. *Polymer Degradation and Stability* 94(2009)11, pp. 1955-1961.
- [71] Gitis, V., Haught, R.C., Clark, R.M., Gun, J. & Lev, O. Application of nanoscale probes for the evaluation of the integrity of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 276(2006)1–2, pp. 185-192.
- [72] Arkhangelsky, E., Goren, U. & Gitis, V. Retention of organic matter by cellulose acetate membranes cleaned with hypochlorite. *Desalination* 223(2008)1–3, pp. 97-105.
- [73] Gaudichet-Maurin, E. & Thominet, F. Ageing of polysulfone ultrafiltration membranes in contact with bleach solutions. *Journal of Membrane Science* 282(2006)1–2, pp. 198-204.
- [74] Causserand, C., Rouaix, S., Lafaille, J. & Aimar, P. Ageing of polysulfone membranes in contact with bleach solution: Role of radical oxidation and of some dissolved metal ions. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47(2008)1, pp. 48-56.
- [75] Qin, J. & Wong, F. Hypochlorite treatment of hydrophilic hollow fiber ultrafiltration membranes for high fluxes. *Desalination* 146(2002)1–3, pp. 307-309.
- [76] Pellegrin, B., Prulho, R., Rivaton, A., Thérias, S., Gardette, J., Gaudichet-Maurin, E. & Causserand, C. Multi-scale analysis of hypochlorite induced PES/PVP ultrafiltration membranes degradation. *Journal of Membrane Science* 447(2013) pp. 287-296.
- [77] Prulho, R., Therias, S., Rivaton, A. & Gardette, J. Ageing of polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone blends in contact with bleach water. *Polymer Degradation and Stability* 98(2013)6, pp. 1164-1172.
- [78] Bégoïn, L., Rabiller-Baudry, M., Chaufer, B., Hautbois, M. & Doneva, T. Ageing of PES industrial spiral-wound membranes in acid whey ultrafiltration. *Desalination* 192(2006)1–3, pp. 25-39.

- [79] Vanysacker, L., Bernshtein, R. & Vankelecom, I.F.J. Effect of chemical cleaning and membrane aging on membrane biofouling using model organisms with increasing complexity. *Journal of Membrane Science* 457(2014) pp. 19-28.
- [80] Ng, R., Zhang, X., Liu, N. & Yang, S. Modifications of nonwoven polyethylene terephthalate fibrous matrices via NaOH hydrolysis: Effects on pore size, fiber diameter, cell seeding and proliferation. *Process Biochemistry* 44(2009)9, pp. 992-998.
- [81] Petrus, H.B., Li, H., Chen, V. & Norazman, N. Enzymatic cleaning of ultrafiltration membranes fouled by protein mixture solutions. *Journal of Membrane Science* 325(2008)2, pp. 783-792.
- [82] Strugholtz, S., Sundaramoorthy, K., Panglisch, S., Lerch, A., Brügger, A. & Gimbel, R. Evaluation of the performance of different chemicals for cleaning capillary membranes. *Desalination* 179(2005)1-3, pp. 191-202.
- [83] Espinasse, B.P., Chae, S., Marconnet, C., Coulombel, C., Mizutani, C., Djafer, M., Heim, V. & Wiesner, M.R. Comparison of chemical cleaning reagents and characterization of foulants of nanofiltration membranes used in surface water treatment. *Desalination* 296(2012) pp. 1-6.
- [84] Li, X., Li, J., Fu, X., Wickramasinghe, R. & Chen, J. Chemical cleaning of PS ultrafilters fouled by the fermentation broth of glutamic acid. *Separation and Purification Technology* 42(2005)2, pp. 181-187.
- [85] Naim, R., Levitsky, I. & Gitis, V. Surfactant cleaning of UF membranes fouled by proteins. *Separation and Purification Technology* 94(2012) pp. 39-43.
- [86] Shorrocks, C.J. & Bird, M.R. Membrane Cleaning: Chemically Enhanced Removal of Deposits Formed During Yeast Cell Harvesting. *Food and Bioproducts Processing* 76(1998)1, pp. 30-38.
- [87] Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy: Development, Techniques, and Applications of Fats and Oils. In: Rees, O.J. (ed.). *Chemical Engineering Methods and Technology : Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Developments, Techniques and Applications*. New York, NY, USA 2010, Nova. pp. 1-26.
- [88] Stuart, B. Chapter 1: Introduction. In: Anonymous (ed.). *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ, USA 2004, Wiley. pp. 1-14.
- [89] Smith, B.C. Introduction to Infrared Spectroscopy. In: Anonymous (ed.). *Fundamentals of Fourier Transform infrared Spectroscopy, Second Edition*. 2011, pp. 1-17.
- [90] Smith, B.C. How an FTIR Works. In: Anonymous (ed.). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*. 2011, pp. 19-53.
- [91] Khursheed, A. Chapter 1. Conventional SEM Design. In: Anonymous (ed.). *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*. River Edge, SG 2010, World Scientific. pp. 1-70.

- [92] Goodhew, P.J., Humphreys, F.J. & Beanland, R. Chapter 5. The Scanning Electron Microscope. In: Anonymous (ed.). *Electron Microscopy and Analysis*. London, GBR 2000, Taylor & Francis. pp. 122-168.
- [93] Egerton, R.F. 5. The Scanning Electron Microscope. In: Anonymous (ed.). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005, Springer Science+Business Media, Inc. pp. 125-154.
- [94] MOL-11230 Materiaalitieteen tutkimusmenetelmät: Opintomoniste. In: 3. Pyyhkäiselektronimikroskopia ja mikroanalysointi. Tampere Tampereen teknillinen yliopisto. pp. 41-72.
- [95] Decker, E.L., Frank, B., Suo, Y. & Garoff, S. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 156(1999)1–3, pp. 177-189.
- [96] Mittal, K.L. Part 2. Contact Angle Measurements/Determination and Solid Surface Free Energy. In: Mittal, K.L. (ed.). *Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 3*. Leiden, NLD 2003, Brill Academic Publishers. pp. 93-265.
- [97] Kwok, D.Y. & Neumann, A.W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science* 81(1999)3, pp. 167-249.
- [98] Pan, N. & Sun, G. 15. Improving superhydrophobic textile materials. In: Anonymous (ed.). *Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health*. 2011, Woodhead Publishing. pp. 340-359.
- [99] Park, S. & Seo, M. 3. Solid-Liquid Interface. In: Anonymous (ed.). *Interface Science and Composites*. 2011, Elsevier. pp. 147-174.
- [100] Choudhury, N.R., De, P.P. & Dutta, N.K. 2. Instrumental Techniques Used for Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials. In: Anonymous (ed.). *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials*. 2010, Smithers Rapra Technology. pp. 11-64.
- [101] Crompton, T.R. 7. Differential Scanning Calorimetry. In: Anonymous (ed.). *Thermal Methods of Polymer Analysis*. 2013, Smithers Rapra Technology.
- [102] Brown, M.E. 4. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). In: Anonymous (ed.). *Introduction to Thermal Analysis*. Secaucus, US 2001, Kluwer Academic Publishers. pp. 55-91.
- [103] Ehrenstein, G.W., Riedel, G. & Trawiel, P. 1. Differential Scanning Calorimetry (DSC). In: Anonymous (ed.). *Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice*. 2004, Hanser Publishers.
- [104] Standarti SFS-EN SIO 11357. In: *Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 1: General Principles (ISO 11357-1:2009)*. 2010, .

- [105] Bruylants, G., Wouters, J. & Michaux, C. *Current Medical Chemistry*. 12(2005) pp. 2011-2020.
- [106] Ghaemi, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Rajabi, H., Daraei, P. & Falsafi, M. Effect of fatty acids on the structure and performance of cellulose acetate nanofiltration membranes in retention of nitroaromatic pesticides. *Desalination* 301(2012) pp. 26-41.
- [107] Ruggiero, R., de Almeida Carvalho, V., da Silva, L.G., de Magalhães, D., Ferreira, J.A., de Menezes, H.H.M., de Melo, P.G. & Naves, M.M. Study of in vitro degradation of cellulose acetate membranes modified and incorporated with tetracycline for use as an adjuvant in periodontal reconstitution. *Industrial Crops and Products* 72(2015) pp. 2-6.
- [108] Rakhshan, N. & Pakizeh, M. The effect of functionalized SiO₂ nanoparticles on the morphology and triazines separation properties of cellulose acetate membranes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 34(2016) pp. 51-60.
- [109] Kamal, H., Abd-Elrahim, F.M. & Lotfy, S. Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences* 7(2014)2, pp. 146-153.
- [110] Olaru, N. & Olaru, L. Cellulose acetate deacetylation in benzene/acetic acid/water systems. *Journal of Applied Polymer Science* 94(2004)5, pp. 1965-1968.
- [111] Son, W.K., Youk, J.H., Lee, T.S. & Park, W.H. Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: Studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42(2004)1, pp. 5-11.
- [112] Levitsky, I., Duek, A., Arkhangelsky, E., Pinchev, D., Kadoshian, T., Shetrit, H., Naim, R. & Gitis, V. Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *Journal of Membrane Science* 377(2011)1-2, pp. 206-213.
- [113] ThomINETTE, F., Farnault, O., Gaudichet-Maurin, E., Machinal, C. & Schrotter, J. Ageing of polyethersulfone ultrafiltration membranes in hypochlorite treatment. *Desalination* 200(2006)1-3, pp. 7-8.
- [114] Mushtaq, A., Mukhtar, H.B. & Shariff, A. FTIR Study of Enhanced Polymeric Blend Membrane with Amines. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology* 7(2014)9, pp. 1811-1820.
- [115] Naim, R., Ismail, A., Saidi, H. & Saion, E. Development of sulfonated polysulfone membranes as a material for Proton Exchange Membrane (PEM). *Proceedings of Regional Symposium on Membrane Science and Technology*, Puteri Pan Pacific Hotel, Johor Bharu, Malaysia, 2004, .
- [116] LeClech, P. *Development of Predictive Tools for Membrane Ageing*. London, GB 2014, IWA Publishing.

- [117] Strain, I.N., Wu, Q., Pourrahimi, A.M., Hedenqvist, M.S., Olsson, R.T. & Andersson, R.L. Electrospinning of recycled PET to generate tough mesomorphic fibre membranes for smoke filtration. *Journal of Materials Chemistry A* 3(2015)4, pp. 1632-1640.
- [118] Stuart, B.H. 6. Polymers. In: Anonymous (ed.). *Analytical Techniques in the Sciences (AnTs) * : Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications (1)*. 1st ed. Hoboken, GB 2004, Wiley. pp. 113-136.
- [119] Rabiller-Baudry, M., Bégoïn, L., Delaunay, D., Paugam, L. & Chaufer, B. A dual approach of membrane cleaning based on physico-chemistry and hydrodynamics: Application to PES membrane of dairy industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47(2008)3, pp. 267-275.
- [120] Venkatachalam, S., Nayak, S.G., Labde, J.V., Gharal, P.R., Rao, K. & Kelkar, K. Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). *Polyester* (2012) pp. 75-98.
- [121] Chen, Z., Hay, J.N. & Jenkins, M.J. FTIR spectroscopic analysis of poly(ethylene terephthalate) on crystallization. *European Polymer Journal* 48(2012)9, pp. 1586-1610.
- [122] Kaiser, G., Schmölder, S., Straber, C., Pohland, S. & Turan, S. *Handbook DSC*. (2015).

LIITE 1: MEMBRAANIEN KEMIALLINEN KESTÄVYYS



Membrane resistance

1/2

Ultrafiltration

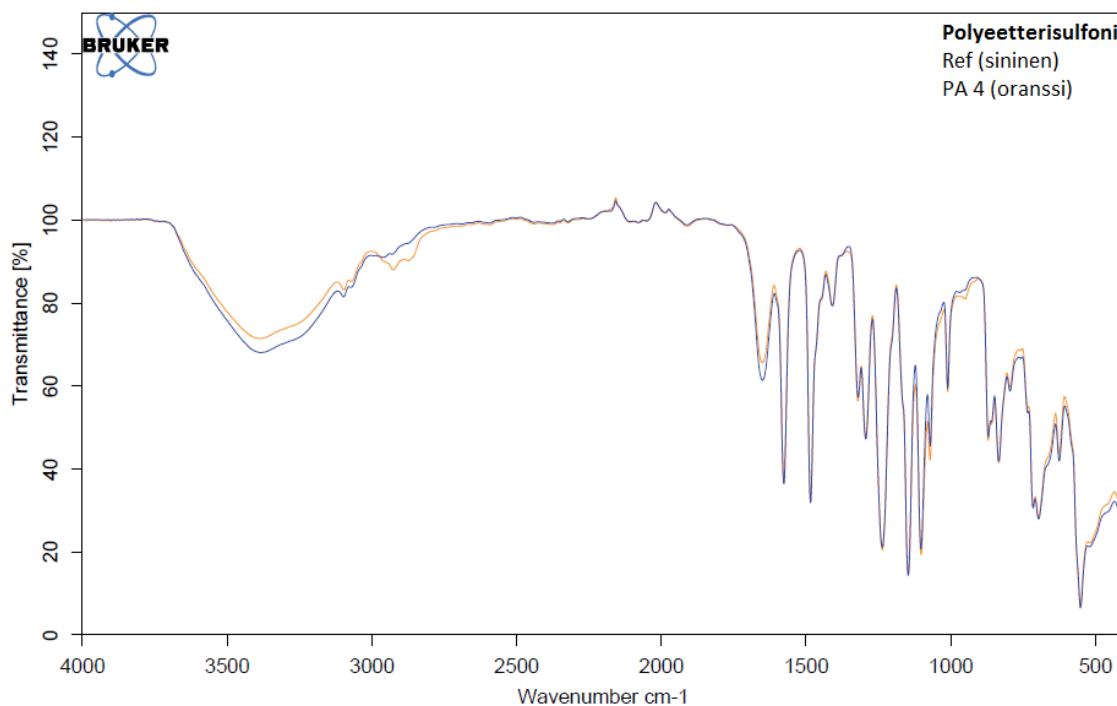
Membrane resistance Volvo_2014.docx

November 27, 2014

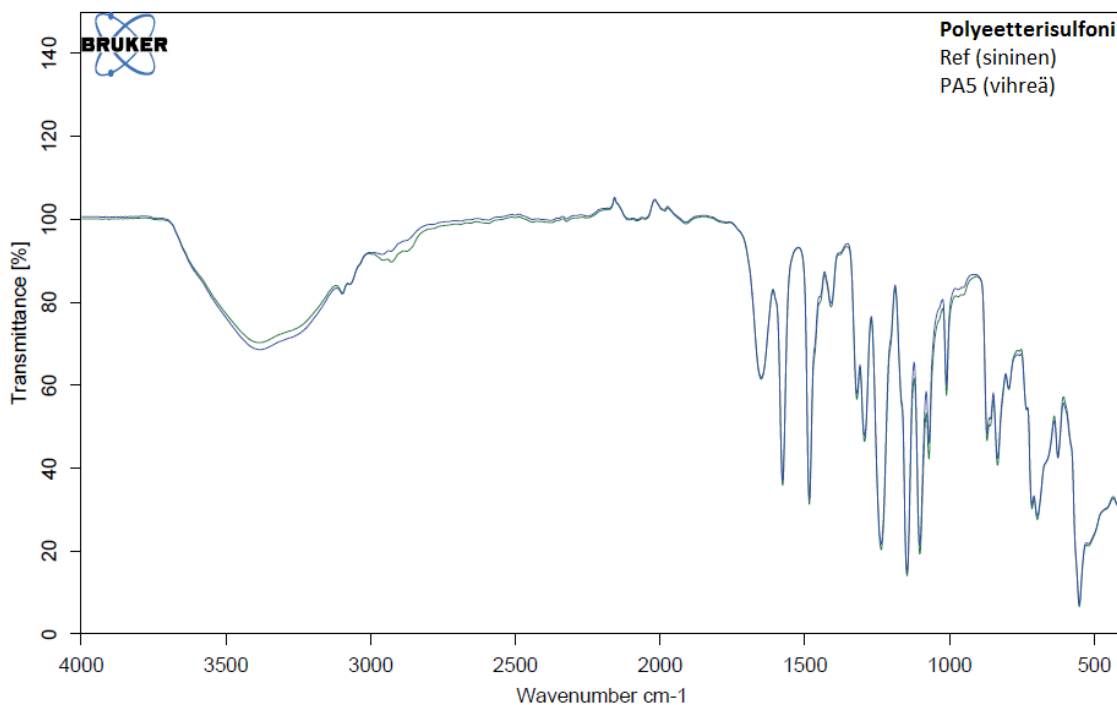
Chemical resistance of membranes

	PES, P ¹⁾	PS 1)	Arom. PA ¹⁾	C 1)	PVDF 2)	PET 2)	PP 2)	PTFE 2)	PAN 2)
Acids:									
HCl, 5 %	++	++	++	++	++	++	+	++	/
Nitric Acid, 1 %	++	++	++	-	++	-	++	++	/
Sulphuric Acid, 5 %	++	++	++	-	++	++	++	++	/
Formic Acid, 5 %	++	++	++	++	++	-	++	++	/
Formic Acid, 100 %	-	-	++	-	++	-	++	++	/
Acetic Acid, 25 %	++	++	++	++	++	++	++	++	/
Citric Acid	++	++	++	++	++	++	++	++	/
Bases:									
NaOH, 0,1 N	++	++	++	+	++	+	++	++	/
NaOH, 1 N	++	++	-	-	++	+	++	++	/
Free Chlorine:									
20 ppm, 20 °C	++	++	++	++	++	/	/	++	/
200 ppm, 35 °C, 60 min	++	++	-	-	++	/	/	++	/
5000 ppm, 60 °C, 60 min	++	-	-	-	++	/	/	++	/
Aliphatic Hydrocarbons:									
Hexane	++	++	++	++	++	++	+	++	++
Isooctane	++	+	++	++	++	++	+	++	/
Petrolether	++	+	++	++	/	/	++	++	/
Cyclohexane	++	+	++	++	++	/	-	++	/
Aromatic Hydrocarbons									
	-	-	-	-	/	+	-	/	/
Halogenated Hydrocarbons									
	-	-	-	++	/	+	/	/	/
Ketones									
	-	-	-	-	-	+	-	++	/
Esthers									
	-	-	-	++	/	+	/	/	/
Ethers									
	-	-	-	++	+	+	-	++	/
Alcohols:									
Methanol, 50 %	++	-	++	++	++	++	++	++	/
Ethanol, 70 %	++	-	++	++	++	++	++	++	/
Isopropanol, 100 %	++	-	++	++	++	++	++	++	/
Butyl glycol, 100 %	++	-	++	++	++	/	-	++	/
Butyl glycol, <10 %	++	++	++	++	++	/	++	++	/
Others:									
Hydrogen Peroxide, 1000 ppm	++	++	+	+	++	++	++	++	/
Formaldehyde, 1 %	++	++	++	++	++	++	++	++	/
Aprotic solvents:									
DMF/DMSO/NMP/DMAc	-	-	-	-	-	/	/	/	/
pH-value	1-14	1-14	2-12	1-12	2-11 ¹⁾	0-14 ¹⁾	0-14 ¹⁾	0-14 ¹⁾	2-11 ¹⁾
Max. Temperature, °C	90	90	90	70	150	100	90	260	75 ¹⁾

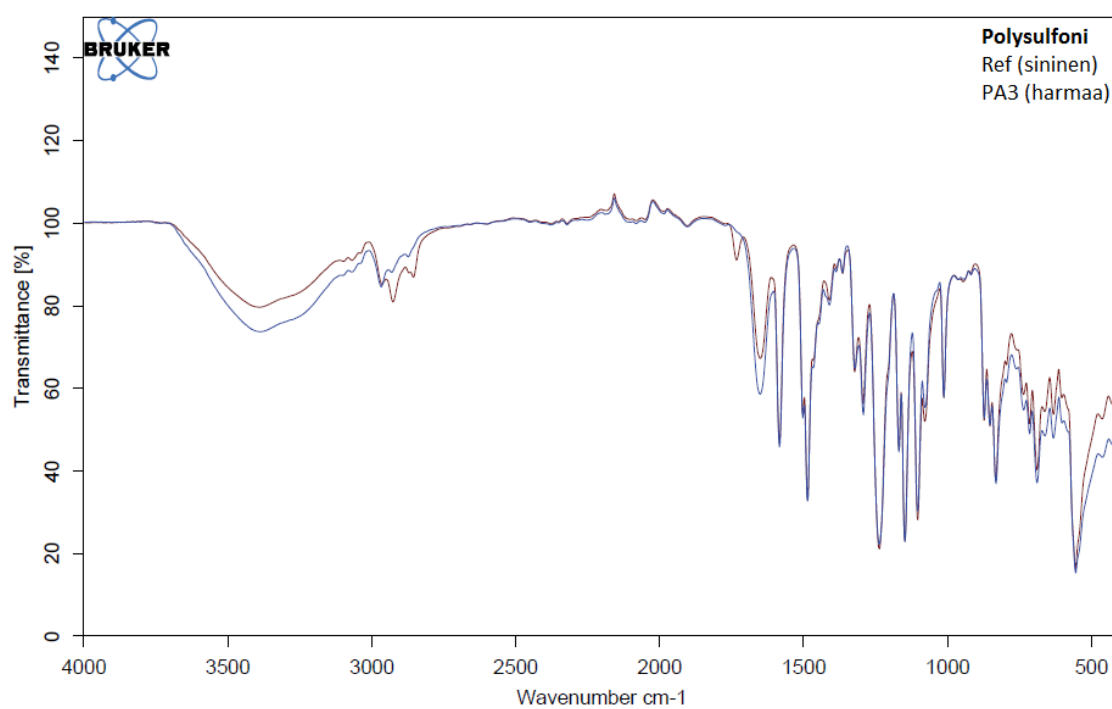
LIITE 2: FTIR



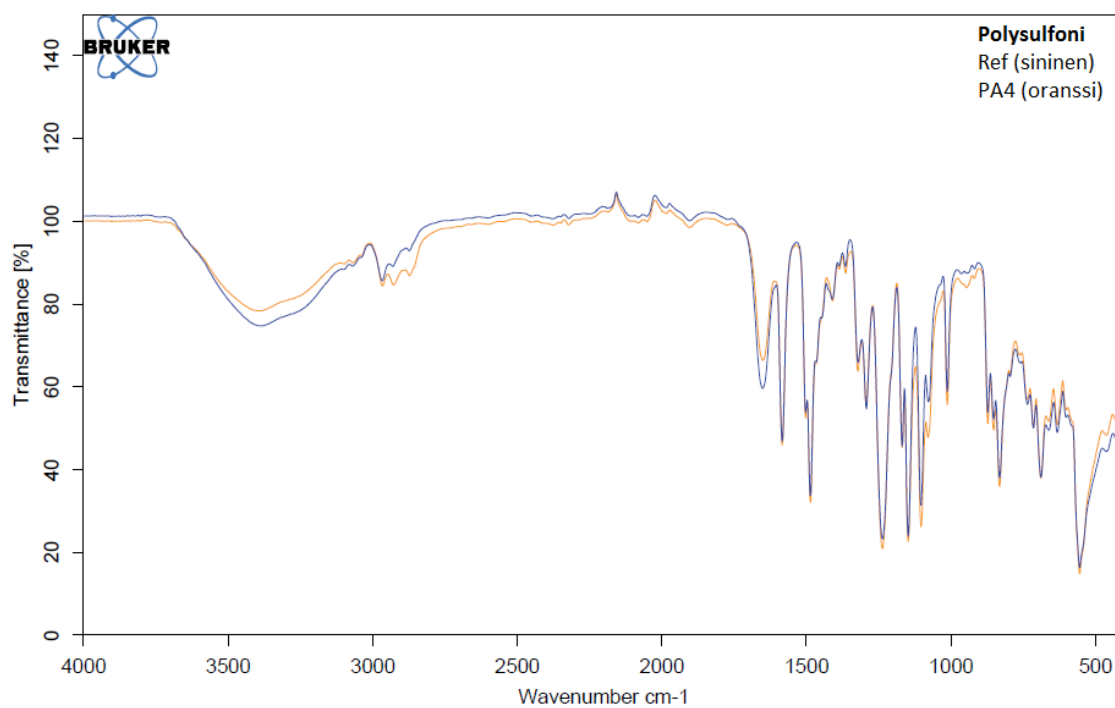
Kuva 83. Polyeetterisulfoni Ref ja PA4 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



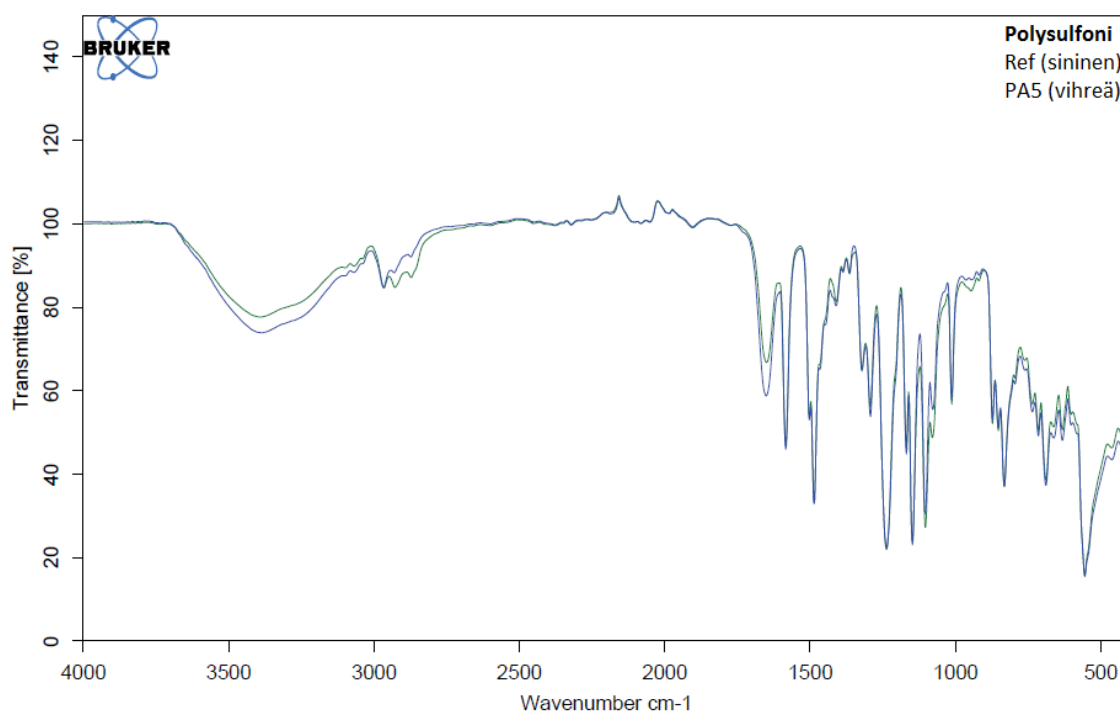
Kuva 84. Polyeetterisulfoni Ref ja PA5 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



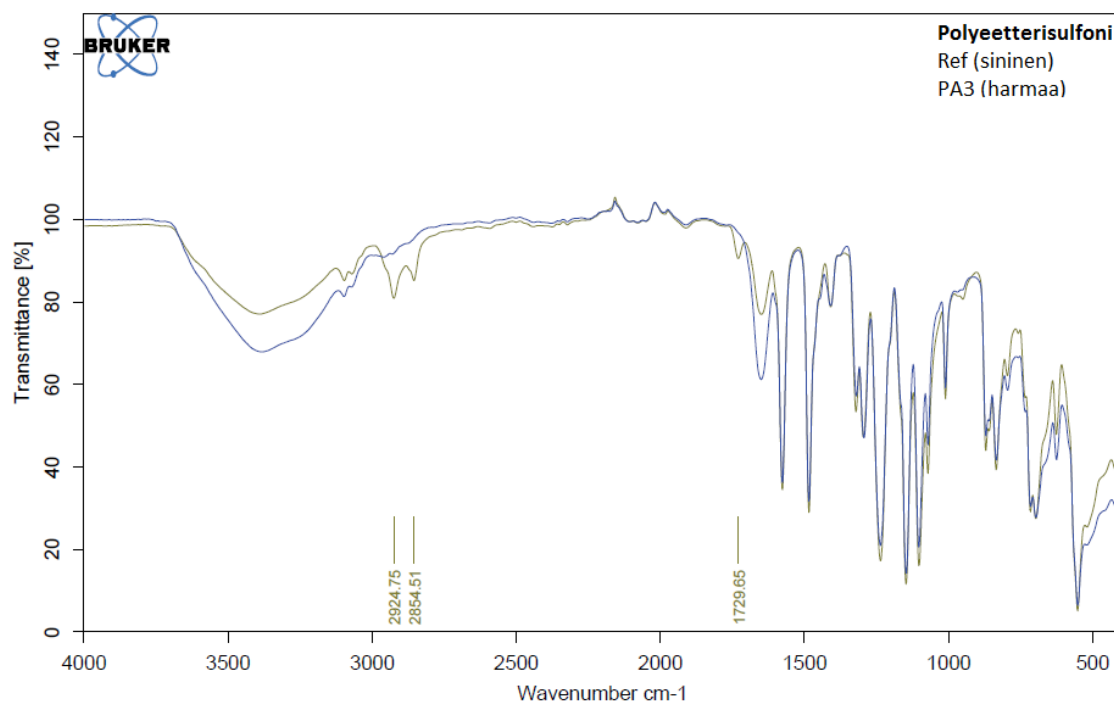
Kuva 85. Polysulfoni Ref ja PA3 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



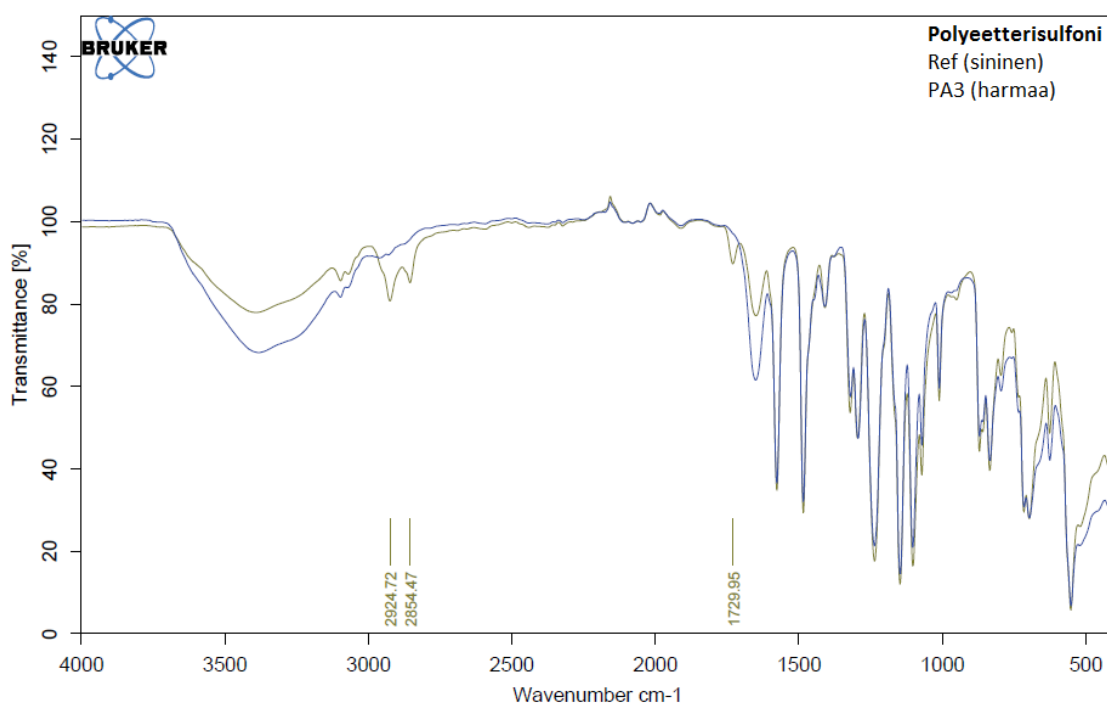
Kuva 86. Polysulfoni Ref ja PA4 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



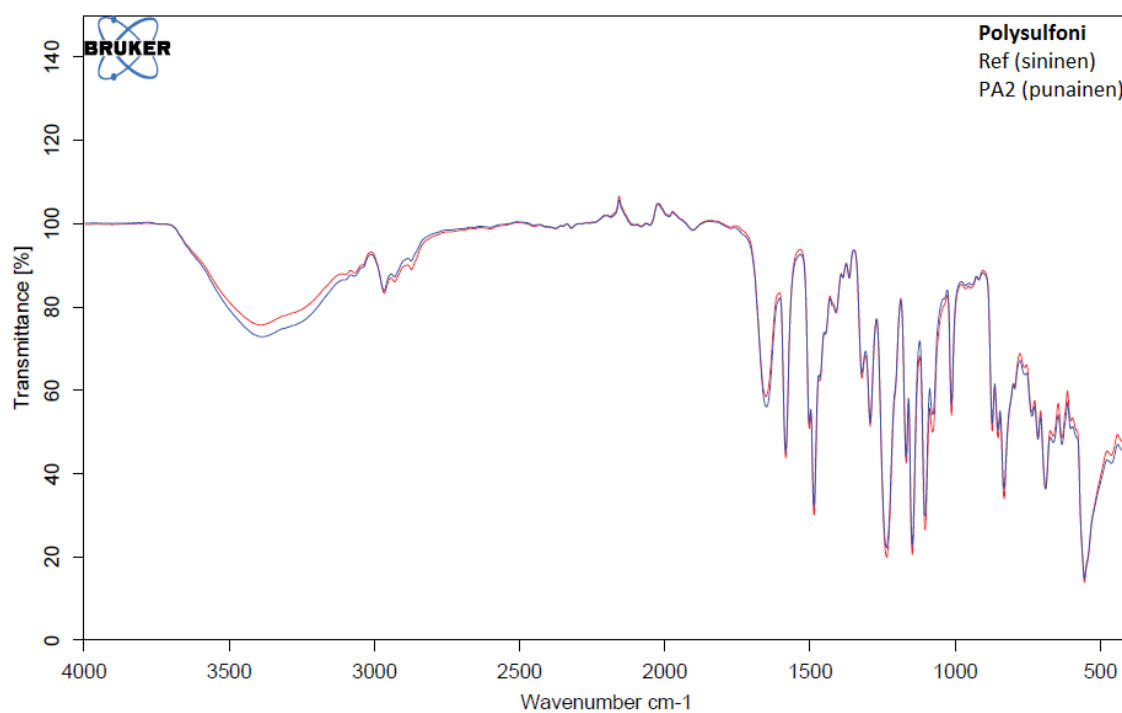
Kuva 87. Polysulfoni Ref ja PA5. (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



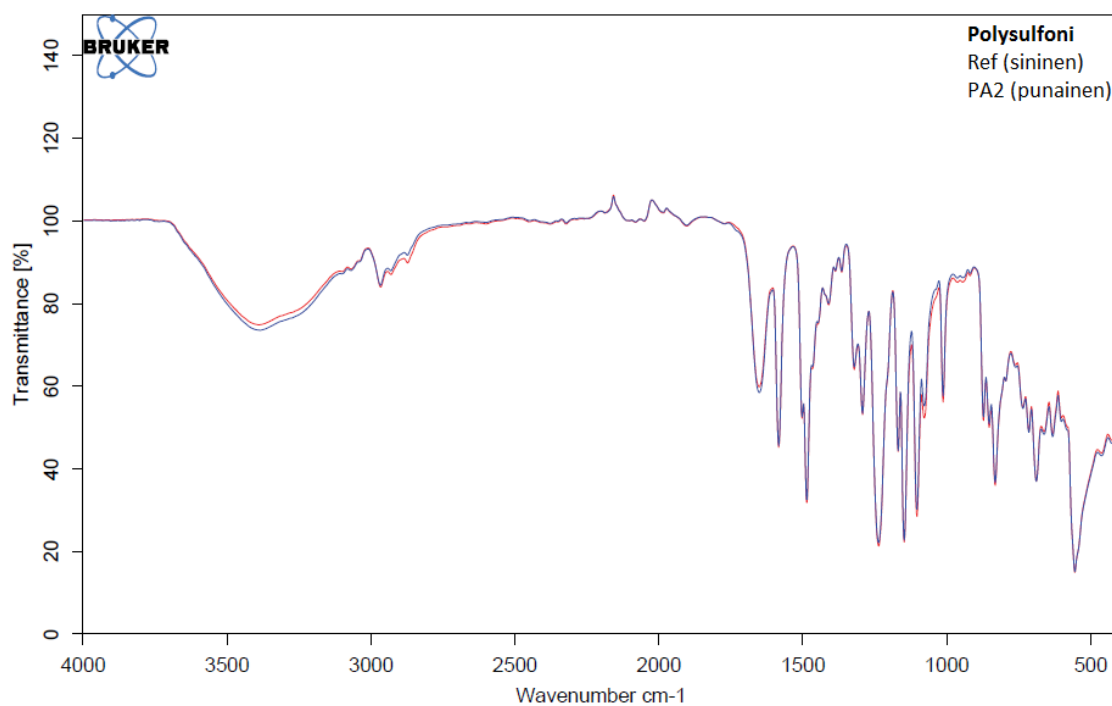
Kuva 88. Polyetterisulfoni Ref ja PA3 (pitkäaikainen altistus, matala konsentraatio)



Kuva 89. Polyeetterisulfoni Ref ja PA3 (pitkäaikainen altistus, korkea konsentraatio)



Kuva 90. Polysulfoni Ref ja PA2 (lyhytaikainen altistus, matala konsentraatio)



Kuva 91. Polysulfoni Ref ja PA2 (pitkäaikainen altistus, matala konsentraatio)